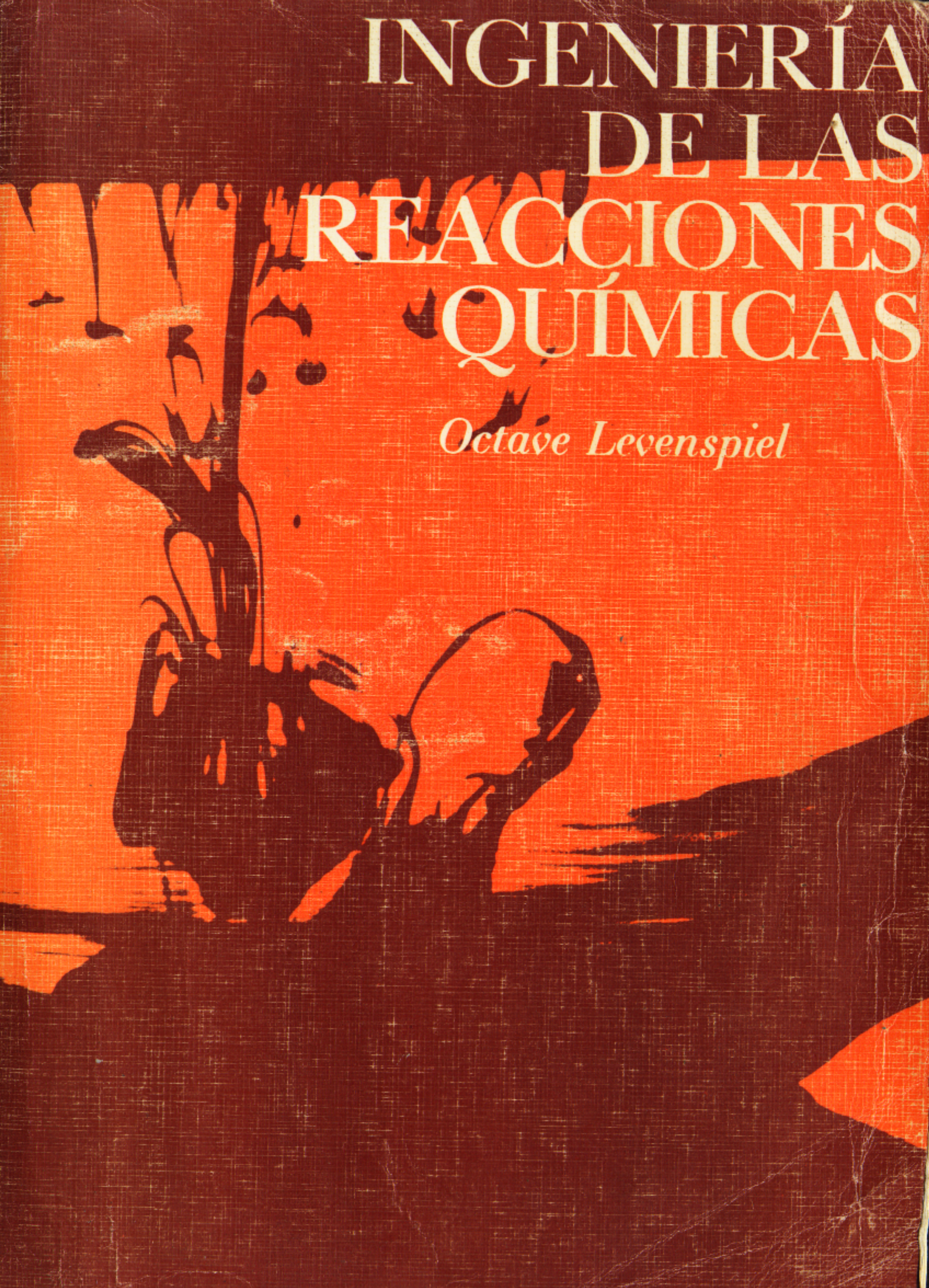

INGENIERÍA
DE LAS
REACCIONES
QUÍMICAS
Octave Levenspiel

INGENIERÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

INGENIERÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

OCTAVE LEVENSPIEL

Departamento de Ingeniería
Química de la Universidad
del Estado de Oregón



ediciones **REPLA, s. a.**

Título de la obm original:
CHEMICAL REACTION ENGINEERING
second edition

Edición original en lengua inglesa publicada por:
John Wiley and Sons, Inc., New York

Versión española por el:
Dr. Gabriel Tojo Barreiro
Catedrático de Química Técnica
de la Universidad de Santiago
de Compostela

Propiedad de:
EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Encarnación 86
OSO24 Barcelona

ISBN 968-6165-03-7
ISBN 84-291-7325-0 (Editorial Reverté, S.A.)

Impreso en México Printed in Mexico

Prólogo

La Ingeniería de las reacciones químicas es la rama de la Ingeniería que estudia las reacciones químicas a escala industrial. Su objetivo es el diseño y funcionamiento adecuado de los reactores químicos, y probablemente la Ingeniería de las reacciones químicas es la actividad que, por sí sola, hace que la Ingeniería química constituya una rama de la Ingeniería.

En una determinada situación, el técnico se enfrenta con una serie de cuestiones: la información necesaria para abordar un problema, 'cómo obtener la información más adecuada y cómo seleccionar el diseño más favorable entre las distintas alternativas posible. El objeto de este libro es enseñar a responder a estas preguntas adecuadamente. Para esto se le da gran importancia a los argumentos cualitativos, a métodos de diseño sencillo, a los procedimientos gráficos y a la comparación entre los distintos tipos de los reactores más importantes; con ello se pretende desarrollar un fuerte sentido intuitivo orientado hacia el diseño más acertado, que puede después guiar y reforzar los métodos formales de diseño.

Este es un libro de texto y, por lo tanto, se estudian en primer lugar una serie de conceptos sencillos que después se extienden a fenómenos más complejos. Por otra parte, se insiste más en el desarrollo de una técnica de diseño aplicable a todos los sistemas, tanto homogéneos como heterogéneos.

Como se trata de un libro de introducción se considera detenidamente la formulacidn de ciertas hipótesis, se discute el por qué no se emplea una determinada alternàtiva y se indican las limitaciones del tratamiento cuando se aplica a situaciones reales. Aunque el nivel matemático no es difícil (lo único que se necesita son cálculos elementales y ecuaciones diferenciales lineales de primer orden), no quiere decir que las ideas y conceptos utilizados sean particularmente sencillos; no es fácil desarrollar nuevas líneas de pensamiento y nuevas ideas intuitivas.

Considero que la resolución de problemas, que se lleva a cabo aplicando los conceptos a situaciones nuevas, es esencial para el aprendizaje. En consecuencia se han incluido un gran número de problemas, algunos son muy sencillos' y solamente requieren razonamientos cualitativos, otros complementan las cuestiones

estudiadas en el texto, mientras que otros exigen cierto grado de imaginación. Se da una visión de conjunto en algunos problemas no convencionales que sirven para poner de manifiesto la flexibilidad de los métodos empleados que pueden aplicarse a situaciones muy diferentes.

Lo que me ha llevado a esta nueva edición ha sido lo siguiente: En primer lugar he de indicar que se ha seguido la misma línea que en la obra original intentando mantener un planteamiento sencillo; sin embargo, como es. inevitable en toda segunda edición, es más extensa que la original. En todo caso, la primera mitad de esta edición abarca esencialmente las mismas cuestiones que la original, aunque se ha introducido una serie de pequeñas modificaciones juntamente con algunos cambios importantes. La segunda mitad, la parte que trata de fluio no ideal y sistemas heterogéneos ha sido reestructurada totalmente y ampliada de modo significativo; sin embargo, se ha mantenido el mismo nivel en cuanto a su presentación.

En esta nueva edición he prescindido de algunas cuestiones que no abordaba en las explicaciones de Cátedra. También he prescindido de unos 80 problemas que consideré inadecuados por distintas razones. Estos problemas han sido sustituidos por otros 160 nuevos problemas, y la mayoría son más sencillos. Creo que estos mini-problemas constituyen un medio eficaz para la enseñanza.

Me pregunto frecuentemente qué es lo que he de enseñar, a cada nivel y cómo he de hacerlo. Creo que los Capítulos 1-8, 11 y 14 constituyen una base adecuada de la enseñanza para licenciatura, sin embargo, si sólo se estudia un curso, en vez de estudiar unos cuantos capítulos prefiero dar una visión de conjunto de todos ellos. Por efemplo, en mi enseñanza a lo largo de un curso a estudiantes con conocimientos amplios de química-física prescindo de los Capítulos 1, 2 y 3, sustituyéndolos por una o dos conferencias y la resolución de unos cuantos problemas representativos que sirvan para definir los términos. Después, como los Capítulos 6, 7 y 8 refuerzan los conceptos del Capítulo 5, estudio brevemente estas cuestiones y entro directamente en la resolución de problemas. Finalmente, en el Capítulo 14 prescindo de las secciones referentes a la distribución del producto y al diseño de lechos fluidizados.

Para el programa de graduados estudiamos del Capítulo 9 en adelante. Aunque su estudio no resulta matemáticamente difícil, han de considerarse distintos aspectos y asimilar nuevos conceptos, y yo creo que no pueden estudiarse en menos de dos semestres.

El plan anterior es el que yo desarrollo, sin embargo, cada profesor ha de llevar a cabo su propio plan. En realidad, sé que este programa se ha desarrollado con éxito en un curso de enseñanza programada; quizá sea interesante profundizar en este campo.

Deseo expresar mi agradecimiento, en primer lugar, a Tom Fitzgerald, un colega que me ha ayudado e insinuado una serie de ideas, buenas y malas, y espero que yo haya sido capaz de discriminarlas. Quiero expresar también mi agradecimiento

a Milorad Dudukovic, de Belgrado, por su extensa revisión y crítica del manuscrito, a Moto Suzuki, de Tokyo, por sus observaciones sobre el Capítulo 10 y a Soon Jai Khang, de Seul, por su ayuda en el Capítulo 15. También expreso mi agradecimiento a los muchos profesores y discípulos que me han escrito por sus, sugerencias. Espero que no les desilusione con esta nueva edición. Finalmente, mi especial agradecimiento a Mary Jo, por su ayuda y continuo estímulo.

OCTAVE LEVENSPIEL

Otter Rock, Oregon,

fndice analítico

índice analítico

Símbolos

No se incluyen en esta relación los símbolos empleados circunstancialmente y definidos en cada caso. Para aclarar las dimensiones de los diferentes símbolos se dan las unidades Cgs correspondientes.

$a, b, \ldots, r, s, \ldots,$	***coeficientes*** estequiométricos de las sustancias reactantes A, B, . . . , R, S, . . .
a	área de interfase por unidad de volumen de !a torre, cm^2/cm^3; solamente en el capítulo 13
a	actividad de una pastilla de catalizador; adimensional; véase ecuación (15-4) ; solamente en el capítulo 15
a_l, a_s	área de interfase por unidad de volumen de líquido, cm^2/cm^3, solamente en el capítulo 13
A, B,...	reactantes
C_A	concentración del reactante A, $moles/cm^3$
C_p	calor específico molar, cal/mol. °C
C curva	respuesta adimensional de una señal trazadora que corresponde a una señal de entrada en impulso idealizado; véase la ec. (9-3)
$\mathbf{C_p}$	calor específico de la corriente de fluido por mol de reactante (normalmente se toma como referencia el reactante A), cal/mol de A · °C
$\mathbf{C'_p}$	calor específico de la corriente de alimentación sin reaccionar por mol de reactante de referencia, cal/mol · °C
$\mathbf{C''_p}$	calor específico de la corriente de producto si el reactante de referencia está completamente convertido, cal/mol · °C
$\mathbf{d}$	diámetro, cm
d	orden de desactivación; véase pág. 596
d_p	diámetro de la partícula, cm
d_t	diámetro del tubo, cm
D	dispersión o coeficiente de dispersión axial, cm^2/seg; véase página 299

$\mathscr{D}$	coeficiente de difusión molecular, cm^2/seg
$\mathscr{D}_e$	coeficiente de difusión. efectiva en una estructura porosa, cm^2/seg
E	energía de activación; véase la ec. (2-32); para las unidades véase la nota de pie de página, pág. 24
E	factor de crecimiento en transporte de masa con reacción. véase pág. 455
E	enzima
E	función de distribución de salida, adimensional; véase pág. 279
$\mathscr{E}$	factor de eficacia, adimensional, véase la ec. (14-11)
f	fugacidad, atm; solamente en el capítulo 8
f	fracción en volumen de una fase; solamente en el capítulo 13
F	caudal de sólidos, o caudal másico si la variación de la densidad del sólido es. despreciable, cm^3/seg, o g/seg; solamente en el capitulo 12
F_A	caudal molar de la sustancia A, mol/seg
$F(R_i)$	caudal de sólidos de tamaño R_i, cm^3/seg o g/seg, solamente en el capítulo 12
F curva	respuesta adimensional del trazador que corresponde a una señal de entrada en escalón, fracción de trazador en la corriente de salida; véase pág. 280
G	$= G' p_U/\pi$, caudal molar ascendente de inertes en la fase gaseosa por unidad de área de sección normal de torre, moles/cm^2 seg, solamente en el capítulo 13
G'	caudal molar ascendente de todos los gases por unidad de área de sección normal de torre. $mol/cm^2 \cdot seg$; solamente en el capítulo 13
AG”	entalpía libre normal de una reacción para la estequiometría considerada, cal; véase la ec. (1-2) o (8-9)
h	altura de la columna de absorción, cm
H	entalpía, cal
H	coeficiente de distribución entre fases, para sistemas en fase gaseosa $H = p/C$, $atm \cdot cm^3/mol$, constante de la ley de Henry; solamente en el capítulo 13
H’	entalpía de la corriente de alimentación sin reaccionar por mol de entrada del reactante de referencia A, cal/mol de A.
H″	entalpía de la corriente de producto si el componente de referencia ha reaccionado completamente, cal/mol
ΔH_r	calor de reacción a la temperatura T, para la estequiometría considerada, cal; véanse las ecs. (l-l) o (8-1)
ΔH_r	calor de reacción por mol de reactante de referencia, cal/mol
Z	parámetro de coalescencia; vtase ec. (10-14)

J intensidad de segregación; véase ec. (10-13)

k coeficiente cinético de la reacción $(mol/cm^3)^{1-n}/seg$; véase la ec (2-6)

k_d coeficiente cinético para la reacción de desactivación; solamente en el capítulo 15

k_{eff} conductividad térmica efectiva, cal/cm . seg· "C; solamente en el capítulo 14

k_g coeficiente de transporte de materia, cm/seg; véase la ec. (12-4). En el capítulo 13, k_g se refiere específicamente a la fase gaseosa, $moles/cm^2 \cdot seg \cdot atm$; véase la ec. (13-2)

k_l coeficiente de transporte de materia en fase líquida, cm/seg; véase la ecuación (13-2)

k_s coeficiente cinético de la reacción de primer orden basado en la unidad de superficie, cm/seg; véase capítulo ll o la pág. 518

K constante de equilibrio para una reacción de estequiometría considerada, adimensional; véanse las ecs. (1-2) o (8-9)

K_{bc} coeficiente de intercambio burbuja-nube en lechos fluidizados, seg^{-1} véase ec. (9-76)

K_{ce} coeficiente de intercambio nube-emulsión en lechos fluidizados, seg^{-1}; véase ec. *(9-77)*

K_f, K_p, K_y, K_C véase la ecuación (8-10)

K_g coeficiente integral de transporte de materia basado en la fase gaseosa, $mol/cm^2 \cdot seg \cdot atm$

l longitud, cm

L longitud de reactor, cm

L $= L'C_U C_T$, caudal molar descendente de inertes en la fase líquida por unidad de área de sección normal de torre, $mol/cm^2 \cdot seg$; solamente en el capítulo 13

L' caudal molar descendente de todo el líquido por unidad de área de sección normal de torre, $mol/cm^2 \cdot seg$; solamente en el capítulo 13

mL $= L\sqrt{k/\mathscr{D}}$, módulo de Thiele, adimensional, Capítulos 14 y 15

M parametro de conversión de la película; véase la ec. (14-25)

n orden de reacción; véase la ec. (2-5)

N número de reactores de mezcla completa de igual tamaño en serie

N_A moles del componente A.

p_A presión parcial del componente A, atm

p_A^* presión parcial de A en el gas en equilibrio con el líquido de concentración C_A; por lo tanto $p_A^* = H_A C_A$, atm

P veneno

Q — intensidad de intercambio de calor con el sistema reaccionante, cal/seg

Q — flujo de materia, mol/cm²·seg; solamente en los capítulos 11 y 12

Q — calor intercambiado con el sistema reaccionante por mol de componente de referencia, cal/mol

r — posición radial dentro de una partícula

r_A — velocidad de reacción basada en el volumen del fluido, moles de A formado/cm³·seg; véase la ec. (1-3)

r'_A — velocidad de reacción basada en la unidad de masa de catalizador, moles de A formados/gr.·seg; véase la ec. (1-4) o (14-34)

r''_A — velocidad de reacción basada en la unidad de superficie, moles de A formado/cm²·seg; véase la ec. (1-5)

r'''_A — velocidad de reacción basada en la unidad de volumen de sólido, moles de A formado/cm³·seg; véase la ec. (1-6)

r_A'''' — velocidad de reacción basada en la unidad de volumen del reactor, moles de A formados/cm³·seg; véase ec. (1-7)

r_c — radio del núcleo sin reaccionar, cm

R — radio de la partícula

R — constante de la ley de los gases ideales;
= 1,98 Btu/mol-lb·°R
= 1,98 cal/mol-g·°K
= 0,730 atm-pie³/mol-lb·°R
= 0,08206 atm-litro/mol-g·°K

R, S,. . . — productos de reacción

R — relación de recirculación; véase ec. (6-15)

s — velocidad espacial, seg^{-1}; véase la ec. (5-7)

S — superficie, cm²

t — tiempo, seg

$\bar{t}$ — $= V/v$, tiempo de permanencia en el reactor o tiempo medio de residencia de un fluido en un reactor de flujo, seg; véanse páginas 283 y 284

$\bar{t}(R_i)$ — tiempo medio de residencia de las partículas de tamaño R_i, en el reactor, seg

T — temperatura, °K

v — caudal, cm³/seg

V — volumen, cm³

V_r — $= V/\epsilon$, volumen de reactor, si es diferente del volumen ocupado por el fluido reactante, cm³

V_s — volumen del sólido, cm³

W — masa, g

$W(R_i)$ — masa de las partículas de tamaño R_i, g.

X_A fracción de reactante A convertido en producto; véanse las ecs. (3-10), (3-11) y (3-72)

$\mathbf{X_A}$ $= C_A/C_U$, moles de A/mol de inerte en el líquido; solamente en el capítulo 13

y_A $= P_A/\pi$, fracción molar de A en el gas

$\mathbf{Y_A}$ $= P_A/P_U$, moles de A/mol de inerte en el gas; solamente en el capítulo 13

z $= l/L$, longitud relativa en el reactor

SIMBOLOS GRIEGOS

a relación estela a burbuja en lechos fluidizados; véase pág. 343

γ fracción sólida en lechos fluidizados; véase ec. (14-66)

$\delta(t)$ función delta de Dirac, un impulso idealizado que se efectúa en el instante $t = 0$, seg^{-1}; pág. 287

$\delta(t-t_0)$ función delta de Dirac que se efectúa en el instante t_0

ϵ porosidad o fracción hueca en un lecho de relleno o en un lecho fluidizado

ε_A variación fracciona1 del volumen para la conversión completa de A; véanse las ecs. (3-70) a (3-72)

θ $= t/\bar{t}$, tiempo reducido, adimensional; véase la ec. (9-25)

$\varkappa$ constante de la velocidad de elutriación, seg^{-1}; véase la ec. (12-67)

π presión total, atm

ρ densidad molar, mol/cm^3

σ^2 varianza de la curva de trazador o función de distribución; seg^2; véase pág. 285

τ $= \dfrac{C_{A0}V}{F_{A0}}$, tiempo espacial, seg; véase la ec. (5-6)

τ' $= \dfrac{C_{A0}W}{F_{A0}}$ tiempo másico, g seg/cm^3; véase ec. (15-23)

τ tiempo necesario para la reacción completa de una partícula sólida, seg

$\tau(R_i)$ tiempo necesario para la conversión completa de partículas de tamaño R_i, seg

φ rendimiento fracciona1 instantáneo ; véase la ec. (7-7)

$\varphi(M/N)$ rendimiento fraccional instantáneo de M con respecto a N, moles de M formados/mol de N formado o que ha reaccionado ; véase pág. 187

Φ rendimiento fracciona1 global; véase la ec. (7-8)

SUBINDICES . . .

b	discontinuo
b	fase de burbuja de un lecho fluidizado
c	fase nube de un lecho 'fluidizado
c	núcleo sin reaccionar
d	desactivación
d	aguas muertas
e	fase emulsión de un lecho fluidizado
e	condiciones de equilibrio
f	salida o final
8	referida a la fase gaseosa o corriente del gas principal
ı	entrada
l	referido a la fase líquida
m	flujo en mezcla completa
mf	condiciones mínimas de fluidización
p	flujo en pistón
s	en la superficie o basado en la superficie
T	moles totales en la fase líquida; solamente en el capítulo 13
U	portador o componente inerte en Úna fase
0	entrada o de referencia
θ	utilizando unidades adimensionales de tiempo; véase pág. 298

ABREVIATURAS

ei(α)	= — Ei (- *a*), integral exponencial, véase ec. (10-9)
Re	$= du\rho/\mu$, módulo de Reynolds, adimensional
RTD	distribución del tiempo de residencia; véase pág. 279
Sc	$= u/\rho\mathscr{D}$, módulo de Schmidt, adimensional

1

Introducción

Los procesos químico-industriales se han de proyectar para obtener económicamente un determinado producto, a partir de diferentes materias primas, que se someten a etapas diferentes de tratamiento, como se indica en el esquema general de la Fig. 1-1. Las materias primas se someten primero a una serie de etapas de tratamiento físico para ponerlas en la forma en que puedan reaccionar químicamente, y a continuación pasan al reactor. Los productos de reacción han de someterse después a nuevos tratamientos físicos (separaciones, purificaciones, etc.) para obtener el producto deseado.

El diseño de los aparatos empleados en las etapas de tratamiento físico, se estudia en las operaciones básicas de la Ingeniería Química. En esta obra estudiamos la etapa de tratamiento químico de un proceso. Económicamente, la etapa de tratamiento químico puede ser de poca importancia, como por ejemplo, si se realiza en un simple tanque de mezcla; sin embargo, es más frecuente que esta etapa sea la más significativa del proceso, es decir, la que económicamente decide la posibilidad del mismo.

El diseño del reactor no es cuestión de rutina, ya que para el mismo proceso pueden proponerse diferentes diseños. El diseño óptimo no ha de basarse precisamente en el coste mínimo del reactor; puede hacerse un diseño con un coste bajo de reactor, pera los materiales que salen de la inst: ilación pueden estar en condiciones tales que su tratamiento requiera un coste mucho más elevado que empleando

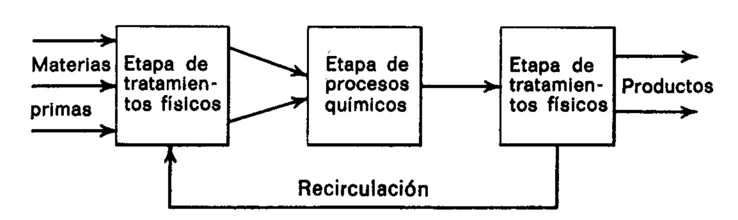


Fig. 1-1. Esquema general de un proceso químico

otros disekos. En consecuencia, en el diseño más adecuado ha de considerarse la economía global del proceso.

Para el diseño del reactor hemos de disponer de información, conocimientos y experiencia en diferentes campos: termodinámica, cinética química, mecánica de fluidos, transmisión de calor, transporte de materia y economía. La Ingeniería de las reacciones químicas es la síntesis de todos estos factores con el objeto de diseñar, de modo adecuado, un reactor químico.

El diseño de reactores químicos es la parte de la ingeniería específica del ingeniero químico, y tal vez esta actividad justifica, más que ninguna otra, la existencia de la ingeniería química como una rama distinta de la ingeniería.

En el diseño de un reactor químico hemos de responder a dos preguntas:

1. ¿Qué cambios hemos de esperar que ocurran ?
2. ¿Con qué rapidez tendrán lugar?

La primera pregunta concierne a la termodinámica y la segunda a los diferentes procesos de velocidad (cinética química, transmisión del calor, etc). El relacionar todos ellos y comprobar las interrelaciones puede ser un problema extremadamente difícil; de aquí que empezaremos por las situaciones más sencillas y efectuaremos el análisis considerando factores adicionales hasta que estemos en condiciones de abordar problemas más difíciles.

En primer lugar, vamos a dar una visión global del problema recordando algunas cuestiones, a modo de repaso, y estudiando otras nuevas. Las consideraciones termodinámicas y cinetoquímicas serán el punto de partida para un bosquejo de la marcha a seguir.

Termodinámica

La termodinámica suministra dos fuentes importantes de información necesarias para el diseño: el calor desprendido o absorbido durante la reacción y la extensión máxima posible de la misma.

Las reacciones químicas van siempre acompañadas de liberación o absorción de calor, cuya magnitud ha de conocerse para efectuar el diseño adecuado. Consideremos la reacción :

$$aA \rightarrow rR + sS, \qquad \Delta H_r \begin{cases} \text{positiva, endotérmica} \\ \text{negativa, exotérmica} \end{cases} \tag{1-1}$$

El calor de reacción a la temperatura T, es el calor transferido desde los alrededores *al* sistema reaccionante cuando *a* moles de *A* desaparecen para formar r moles de *R* y *s* moles de S, suponiendo el sistema a la misma temperatura y presión antes y después de la reacción. Puede calcularse la magnitud de los efectos caloríficos durante la reacción conocidos los calores de reacción, o estimados a partir de datos termodinámicos.

La termodinámica permite también el cálculo de la constante de equilibrio K a partir de la entalpía libre normal $G°$ de las sustancias reaccionantes. Así, para la reacción anterior tenemos:

$$\Delta G° = rG_R^{\circ} + sG_S^{\circ} - aG_A^{\circ} = -RT \ln K \qquad (1\text{-}2)$$

Conocida la constante de equilibrio puede estimarse el rendimiento máximo de los productos de reacción.

Cinética química

Bajo condiciones apropiadas unas sustancias pueden transformarse en otras que constituyen diferentes especies químicas. Si ocurre esto solamente por reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas, decimos que se ha efectuado una reacción química; en química se estudian estas reacciones considerando su modo y mecanismo, los cambios físicos y energéticos que tienen lugar, y la velocidad con que se forman los productos.

La cinética química trata principalmente 'del estudio de la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción. Entre las numerosas razones que hacen importante su estudio, podemos citar:

1. Para los químico-físicos, es la herramienta que les permite profundizar en la naturaleza de los sistemas reaccionantes, comprender cómo se forman y se rompen los enlaces químicos, y estimar sus energías y estabilidades.
2. Para los químico-orgánicos, el valor de la cinética es aún mayor porque el modo en que reaccionan los compuestos les sirve de guía sobre su estructura. La fuerza relativa de los enlaces químicos y la estructura molecular de los compuestos se pueden investigar con esta herramienta.
3. Por otra parte, es la base de importantes teorías sobre combustión y disolución, suministra un método para el estudio del transporte de calor y materia, y sugiere métodos para tratar fenómenos de velocidad en otros campos.
4. El Ingeniero Químico ha de conocer la cinética de la reacción para hacer un diseño satisfactorio del aparato en el que ésta ha de efectuarse a escala técnica. Si la reacción es suficientemente rápida para que el sistema esté prácticamente en' equilibrio, el diseño es muy sencillo ya que no es necesaria la información cinética y resulta suficiente la información termodinámica.

Dado que el modo de expresar las leyes cinéticas depende, en gran parte, del tipo de reacción que se va a efectuar, estudiaremos, en primer lugar, la clasificación de las reacciones químicas.

Clasificación de las reacciones

Hay muchas maneras de clasificar las reacciones químicas. En la Ingeniería de las reacciones químicas probablemente el esquema más útil es el que resulta de dividirlas, de acuerdo con el número y tipo de fases implicadas, en dos grandes grupos: *sistemas homogéneos y heterogéneos.* Una reacción es homogénea si se efectúa solamente en una fase, y es heterogénea si, al menos, se requiere la presencia de dos fases para que transcurra a la velocidad que 10 hace. Es indiferente que la reacción heterogénea tenga lugar en una, dos, o más fases, o en la interfase, o si los reactantes y los productos están distribuidos entre las fases o están todos contenidos en una sola fase; lo único que interesa es que se necesitan, al menos, dos fases para que la reacción transcurra del modo que 10 hace.

Esta clasificación no está, a veces, perfectamente diferenciada, como ocurre en el gran grupo de reacciones biológicas sustrato-enzima, en las que la enzima actúa como catalizador para la producción de proteínas. Ahora bien, las propias enzimas son proteínas altamente complicadas de gran peso molecular y de tamaño coloidal comprendido entre 10 y 100 mμ, por 10 que las soluciones que contienen enzimas representan una región confusa entre los sistemas homogéneos y heterogéneos. Otros ejemplos en los que la distinción entre sistemas homogéneos y heterogéneos no es tajante, lo constituyen las reacciones químicas muy rápidas tales como la llama de combustión de un gas, en las que puede ‘no existir homogenidad en la composición o en la temperatura. Por consiguiente, estrictamente hablando, no tienen una sola fase, ya que una fase implica uniformidad en la temperatura, la presión y la composición. El modo de clasificar estos casos límites es sencillo; depende de cómo decidamos tratarlos, y esto a su vez depende de qué descripción

Tabla I-I. Clasificación de las reacciones químicas empleada en el diseño de reactores

	No catalizadas	Catalizadas
Homogéneas	La mayor parte de las reacciones en fase gaseosa	La mayor parte de las reacciones en fase líquida
	Reacciones rápidas tales como la combustión de una llama	Reacciones en sistemas coloidales Reacciones con enzimas microbiológicas
Heterogéneas	Combustión del carbón Tostación de minerales Ataque de sólidos por ácidos Absorción gas-líquido con reacción Reducción de minerales de hierro a hierro y acero	Síntesis del amoniaco Oxidación del amoniaco para dar ácido nítrico Cracking del petróleo Oxidación de SO_2 a SO_3

creamos que es la más útil. Por lo tanto, solamente con el conocimiento de una situación dada podemos decidir el mejor modo de tratar estos casos límites.

Superpuestas a estos dos tipos de reacciones tenemos las *catalíticas* cuya velocidad está alterada por la presencia, en la mezcla reaccionante, de materiales que no son reactantes ni productos. Estos materiales extraños, denominados catalizadores, no necesitan estar presentes en grandes cantidades; los catalizadores actúan, en cierto modo, como mediadores, retardando o acelerando la reacción a la vez que ellos pueden o no sufrir pequeñas variaciones.

La tabla l-l muestra la clasificación de las reacciones químicas, de acuerdo con el esquema indicado, con algunos ejemplos de reacciones características de cada tipo.

Variables que afectan a la velocidad de reacción

La velocidad de una reacción química puede estar afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión y la composición, mientras que en los sistemas heterogéneos, como esta presente más de una fase, el problema será más-complejo. En estos últimos sistemas puede ocurrir que los materiales pasen de una fase a otra durante la reacción, en cuyo caso sera importante la velocidad de transporte de materia. Por ejemplo, en la combustión de briquetas de carbón la difusión del oxígeno a través de la capa gaseosa que rodea la partícula, y a través de la capa de ceniza en la superficie de la partícula,ha de jugar un papel importante en la limitación de la velocidad de reacción. Por otra parte, también influirá la intensidad de paso de calor. Consideremos como ejemplo, una reacción exotérmica que tiene lugar en la superficie interior de una «pastilla» de catalizador poroso. Si el calor desprendido por la reacción no se disipa rápidamente, puede producirse dentro del catalizador una distribución de temperaturas no uniforme que originará velocidades de reacción diferentes en distintos puntos. Estos efectos de transmisión de calor y materia tendrán mayor importancia en las reacciones de velocidad elevada, y en las reacciones muy rápidas, tales como combustión de llamas, estos factores serán los controlantes. Por lo tanto, la transmisión de calor y materia puede jugar un papel importante en la determinación de las velocidades de reacción en sistemas heterogéneos.

En todos los casos considerados, si la reacción global consta de varias etapas en serie, la etapa más lenta de la serie es la que ejerce la mayor influencia y podemos decir que es la etapa controlante. Un problema importante es determinar qué variables afectan a cada una de estas etapas y en qué grado; solamente cuando conocemos la magnitud de cada factor tenemos una representación clara del efecto de estas variables sobre la velocidad de reacción, y sólo cuando disponemos de esta información podemos extrapolar estas velocidades a condiciones nuevas y diferentes.

Definición de la velocidad de reacción

Nuestro próximo objetivo será definir la velocidad de reacción de modo que sea significativa y útil. Para ello adoptamos una serie de definiciones de velocidad de reacción relacionadas entre sí, empleando magnitudes intensivas mejor que extensivas, seleccionando un componente i para definir la velocidad en función de este componente. Si la velocidad de cambio en el número de moles de ese componente debido a la reacción es dN_i/dt, entonces la velocidad de reacción en sus diferentes formas se define de los modos siguientes:

Basada en la unidad de volumen del fluido reactante:

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de fluido})\ (\text{tiempo})} \tag{1-3}$$

Basada en la unidad de masa de sólido en los sistemas sólido-fluido:

$$r_i' = \frac{1}{W}\frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{masa de sólido})\ (\text{tiempo})} \tag{1-4}$$

Basada en la unidad de superficie de interfase en los sistemas de dos fluidos, o basada en la unidad de superficie de sólido en los sistemas gas-sólido:

$$r_i'' = \frac{1}{S}\frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{superficie})\ (\text{tiempo})} \tag{1-5}$$

Basada en la unidad de volumen de sólido en los sistemas gas-sólido:

$$r_i''' = \frac{1}{V_s}\frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de sólido de reactor})\ (\text{tiempo})} \tag{1-6}$$

Basada en la unidad de volumen del reactor, si es diferente de la velocidad basada en la unidad de volumen de fluido:

$$r_i'''' = \frac{1}{V_r}\frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de reactor})\ (\text{tiempo})} \tag{1-7}$$

En los sistemas homogéneos el volumen del fluido en el reactor es casi siempre idéntico al volumen del reactor, y en estos casos no hay distinción entre V y V_r, empleándose indistintamente las ecs. (1-3) y (1-7). En los sistemas heterogéneos resultan aplicables todas las definiciones anteriores de la velocidad de reacción y la elección de la forma de la ecuación cinética empleada en cada caso particular es cuestión de conveniencia.

La velocidad de reacción es función del estado del sistema, es decir:

$$r_i = f \text{ (estado del sistema)}$$

La forma de esta relación funcional es independiente de la definición de la velocidad de reacción. Solamente cambia el coeficiente de proporcionalidad y sus dimensiones, según la definición de la velocidad de reacción.

A partir de las ecs. (1-3) a (1-7) estas definiciones intensivas de velocidad de reacción están relacionadas por:

$$\begin{pmatrix}\text{Volumen de}\\ \text{fluido}\end{pmatrix} r_i = \begin{pmatrix}\text{masa de}\\ \text{sólido}\end{pmatrix} r_i' = \begin{pmatrix}\text{Superficie de}\\ \text{sólido}\end{pmatrix} r_i'' = \begin{pmatrix}\text{Volumen de}\\ \text{sólido}\end{pmatrix} r_i''' =$$
$$= \begin{pmatrix}\text{Volumen de}\\ \text{reactor}\end{pmatrix} r_i''''$$

o bien

$$V r_i = W r_i' = S r_i'' = V_s r_i''' = V_r r_i'''' \qquad (1\text{-}8)$$

Plan de la obra

Dentro del plan general de esta obra empezamos con el estudio de los sistema:, homogéneos (Capítulos 2 al 10), para ver cómo, a partir de la teoría, se sugieren las expresiones cinéticas (Capítulo 2), cómo se determinan experimentalmente (Capítulo 3), y cómo se aplican al diseño de reactores químicos discontinuos y de flujo, considerando el flujo ideal (capítulos 4 al 8) y el flujo no ideal en los reactores reales (capítulos 9 y 10). Introducimos después nuevas complicaciones del diseño para sistemas heterogéneos (Capítulo ll), y efectuamos un breve estudio de los problemas específicos de sistemas sólido-fluido no catalizados, sistemas de dos fluidos, y sistemas sólido-líquido catalizados (Capítulos 12 a 15).

Sanjuan Raygoza Reyes Joel

2

Cinética de las reacciones homogéneas

En las reacciones homogéneas todas las sustancias reaccionantes se encuentran en una sola fase: gaseosa, líquida o sólida. Por otra parte, si la reacción está **catalizada,** el catalizador **también** ha de estar presente en la misma fase. Aunque la velocidad de reacción puede definirse de diversas formas, en los sistemas **homogéneos** se emplea casi exclusivamente la medida intensiva basada en la unidad de volumen de fluido reaccionante. De este modo, la velocidad de reacción con respecto a un componente cualquiera A se define como:

$$r_A = \frac{1}{V}\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{\text{por reacción}} = \frac{(\text{moles de A que aparecen por reacción})}{(\text{unidad de volumen})(\text{unidad de tiempo})} \qquad \textbf{(2-1)}$$

De acuerdo con esta definición, la velocidad será positiva si A aparece como producto, mientras que será negativa si A es un reactante que se está consumiendo; es decir, $-r_A$ es la velocidad de desaparición del reactante.

Es de esperar que el transcurso de este tipo de reacciones dependa de la composición de las sustancias en la fase considerada, así como de la temperatura y presión del sistema. No deben influir sobre la velocidad de las reacciones homogéneas: la forma del recipiente, las propiedades de las **superficies** de los sólidos en contacto con la fase, y las características difusionales del fluido. Por consiguiente, para la velocidad de reacción del componente A, podemos escribir:

$$r_A = f(\textbf{estado del sistema})$$

$$= f\,(\text{temperatura, presión, composición})$$

Estas variables: presión, temperatura y composición, son interdependientes, en el **sentido** de que la presión queda determinada dada la temperatura y la **compo-**

sición de la fase *. En consecuencia, podemos escribir, sin perder generalidad:

$$r_A = f \text{ (temperatura, composición)}$$

En este capítulo estudiamos las formas de esta rélación funcional y basándonos en la teoría química consideramos sucesivamente la influencia de la composición y la temperatura sobre la velocidad de reacción, así como la predicción de velocidades de reacción.

FACTOR DEPENDIENTE DE LA CONCENTRACIÓN EN LA ECUACIÓN CINÉTICA

Para encontrar la relación entre la velocidad de reacción y la concentración, hemos de distinguir diversos tipos de reacciones; esta distinción se basa en la forma y en el número de las ecuaciones cinéticas utilizadas para describir el transcurso de la reacción. Como estamos considerando el factor de la ecuación cinética que depende de la concentración, supondremos que la temperatura del sistema permanece constante.

Reacciones simples y múltiples

En primer lugar, cuando las sustancias reaccionan para formar productos, suele resultar sencillo decidir, por su estequiometría, si la reacción es simple o múltiple, sobre todo si se conoce la estequiometría a más de una temperatura.

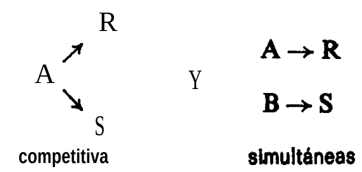
Decimos que la ***reacción es simple*** cuando el transcurso de la misma se puede representar por una sola ecuación estequiométrica y una sola ecuación cinética. Tenemos ***reacciones múltiples*** cuando para representar los cambios observados se necesita más de una ecuación estequiométrica, necesitándose entonces más de una expresión cinética para seguir las variaciones de la composición de cada uno de los componentes de la reacción.

Las reacciones múltiples pueden clasificarse en:

reacciones en serie

$$A \rightarrow R \rightarrow S$$

reacciones en paralelo, que son de dos tipos:



* **Estrictamente hablando, esta interdependencia solamente es aplicable en el equilibrio; sin embargo, al no disponer de una hipótesis mejor suponemos que también se cumple en los sistemas que, aun no estando en equilibrio, no cambian muy rápidamente.**

y esquemas más complicados, como por ejemplo:

$$A + B \rightarrow R$$
$$R + B \rightarrow S$$

Aquí la reacción transcurre en paralelo con respecto a B y en serie con respecto a A, R y S.

Reacciones elementales y no elementales

Consideremos una reacción simple con ecuación estequiométrica

$$A + B \rightarrow R$$

Si la hipótesis del mecanismo que controla la velocidad de reacción implica la colisión o interacción de una sola molécula de A con una sola molécula de B, entonces el número de colisiones de las moléculas de A con B es proporcional a la velocidad de reacción. Como a una temperatura dada el número de colisiones es proporcional a la concentración de los reactantes en la mezcla, la velocidad de desaparición de A vendrá dada por:

$$-r_A = kC_AC_B$$

Este tipo de reacciones en las que la ecuación cinética corresponde a una ecuación estequiométrica se denominan ***reacciones elementales.***

Cuando no hay correspondencia entre la ecuación estequiométrica y la cinética, las reacciones se denominan no ***elementales.*** El ejemplo clásico de una reacción no elemental es la que tiene lugar entre el hidrógeno y el bromo:

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

cuya ecuación cinética es *

$$r_{HBr} = \frac{k_1[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_2 + [HBr]/[Br_2]}$$

Las reacciones no elementales se explican suponiendo que lo que observamos como reacción simple es, en realidad, el efecto global de una secuencia de reacciones elementales. El hecho de encontrar solamente una reacción simple en lugar de dos o más reacciones elementales, se debe a que la cantidad de productos inter-

* **Para simplificar expresaremos las concentraciones utilizando corchetes, por ejemplo :C_{HBr} = [HBr]**

medios formados es despreciable y no puede detectarse. Consideramos mas adelante las expresiones referentes a las reacciones no elementales.

Punto de vista cinético del equilibrio en reacciones elementales

Consideremos las reacciones elementales reversibles

$$A + B \rightleftarrows R + S, \qquad K_C, K$$

La velocidad de formación de R para la reacción de izquierda a derecha, o reacción directa, es :

$$r_{R,\,directa} = k_1 C_A C_B$$

y su velocidad de desaparición por la reacción de derecha a izquierda, o reacción inversa, es :

$$-r_{R,\,inversa} = k_2 C_R C_S$$

En el equilibrio no hay formación neta de R, por consiguiente:

$$r_{R,\,directa} + r_{R,\,inversa} = 0$$

0

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \tag{2-2}$$

Por otra parte, para esta reacción K_C vendrá definida por la expresión *:

$$K_C = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \tag{2-3}$$

En consecuencia, en el equilibrio podemos combinar estas dos ecuaciones para dar:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B}$$

Dado que tanto K_C como k_1/k_2 son constantes independientes de la concentración e iguales para la concentración de equilibrio, han de ser iguales para cualquier concentración. Ahora bien, las ecs. (2-2) y (2-3) se cumplen solamente para las condiciones de equilibrio, por consiguiente, para la ecuación elemental considerada:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} \left[= \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \right]_{\text{sólo en el equilibrio}} \tag{2-4}$$

* Véase cualquier obra de termodinámica para ingenieros químicos o la breve revisión termodinámica dada en el Capitulo 8.

Para reacciones no elementales no podemos relacionar de este modo sencillo las condiciones de equilibrio, las velocidades de reacción y las concentraciones; sin embargo, Denbigh (1955) estudió esta cuestión e indicó las restricciones impuestas por la termodinámica a las formas posibles de la ecuación -cinética.

Por consiguiente, la cinética considera el equilibrio como un estado estacionario dinámico que implica un intercambio constante de moléculas de reactantes y productos, y no como una situación estática con todo el sistema en reposo.

Podemos estudiar el equilibrio desde los tres puntos de vista siguientes:

1. Termodinámicamente decimos que un sistema está en equilibrio con sus alrededores a una temperatura y presión dadas, si la energía libre alcanza su valor más bajo posible. Por lo tanto, para cualquier alejamiento del equilibrio:

$$(\Delta G)_{p,T} > 0$$

2. A partir de la mecánica estadística, el equilibrio es el estado del sistema que consta del mayor número de configuraciones moleculares análogas, que no se distinguen macroscópicamente y pueden considerarse idénticas. Por lo tanto, macroscópicamente, se denomina estado de equilibrio al estado del sistema que tiene mayor probabilidad de ocurrir.

3. Cinbticamente el sistema está en equilibrio si son iguales las velocidades directas e inversas de todas las reacciones elementales.

Estos tres criterios dependen, en cada caso, de consideraciones energéticas, probabilísticas y cineticas. En' realidad, los puntos de vista termodinámico y probabilístico son enunciados del mismo teorema expresados en diferentes términos. Sin embargo, el punto de vista cinético tiene implicaciones más profundas, ya que requiere el conocimiento del mecanismo de la reacción para los sistemas que no estén en equilibrio. Por consiguiente, para comprender mejor los hechos resulta más adecuado el punto de vista cinético.

Molecularidad y orden de reacción

La molecularidad de una reacción elemental es el número de moléculas que intervienen en la reacción, y se ha encontrado que puede valer uno, dos y, en ocasiones, tres. Obsérvese que la molecularidad se refiere solamente a una reacción elemental.

Frecuentemente encontramos que la velocidad con que transcurre una reacción en la que intervienen las sustancias A, B, . . ., D puede darse aproximadamente por una expresión del tipo siguiente:

$$r_A = kC_A{}^a C_B{}^b \cdots C_D{}^d, \qquad a + b + \cdots + d = n \tag{2-5}$$

donde ***a, b, ... d*** no han de estar necesariamente relacionados con los coeficientes estequiométricos. El ***orden de reacción*** es el exponente a que están elevadas las concentraciones. Así, la reacción anterior es de

orden *a* con respecto a A
orden *b* con respecto a B
orden global *n*

Como el orden se refiere a expresiones cinéticas determinadas experimentalmente, no tiene por qué ser un número entero, mientras que la molecularidad de una reacción ha de expresarse por un número entero, ya que se refiere al mecanismo de reacción y puede aplicarse solamente a una reacción elemental.

Para expresiones cinéticas de distinta forma de la ec. (2-5), por ejemplo, la ec. (2-11) o la reacción de HBr, no tiene sentido el empleo del término orden de reacción.

Coeficiente cinético k

Cuando una expresión cinética para una reacción química homogénea esta escrita en la forma de la ec. (2-5), las dimensiones del coeficiente cinético *k* para la reacción de orden *n* son:

(tiempo)-' (concentración)'-” (2-6 *a*)

y para una reacción de primer orden será simplemente:

(tiempo)-' (2-6 *b*)

Representación de la velocidad de reacción

Para expresar una velocidad, en lugar de emplear la concentración podemos emplear cualquier otra magnitud proporcional a ella, por ejemplo las presiones parciales de los componentes, en cuyo caso:

$$r_A = k p_A^a p_B^b \cdots p_D^d$$

El orden es el mismo cualquiera que sea la magnitud que empleemos; sin embargo, afectará al coeficiente cinético *k*.

Por brevedad, muchas veces las reacciones elementales se representan por una ecuación en la que se expresa simultáneamente la molecularidad y el coeficiente cinético. Por ejemplo :

$$2A \xrightarrow{k_1} 2R \qquad (2\text{-}7)$$

representa una reacción bimolecular irreversible con coeficiente cinético de segundo orden *k*,, de modo que la velocidad de reacción es:

$$-r_A = r_R = k_1 C_A^2$$

No sería adecuado escribir la ec. (2-7) en la forma:

$$A \xrightarrow{k_1} R$$

puesto que indicaría que la ecuación cinética sería:

$$-r_A = r_R = k_1 C_A$$

Se ha de tener sumo cuidado para distinguir entre la ecuación que representa la reacción elemental y las múltiples representaciones de la estequiometría.

Hemos de insistir en que el escribir la ecuación elemental con el coeficiente, cinético, tal como hemos indicado en la ec. (2-7), puede no ser suficiente para evitar ambigüedad. A veces, es necesario especificar en la reacción el componente a que está referido el coeficiente cinético; por ejemplo, consideremos la reacción:

$$B + 2D \xrightarrow{k_2} 3T \qquad (2\text{-}8)$$

Si la velocidad se mide en función de B, la ecuación cinética es:

$$-r_B = k_2' C_B C_D^2$$

Si se refiere a D, la ecuación cinética será:

$$-r_D = k_2'' C_B C_D^2$$

y si se refiere al producto T, resulta:

$$r_T = k_2''' C_B C_D^2$$

De la estequiometría se deduce que:

$$-r_B = -\tfrac{1}{2} r_D = \tfrac{1}{3} r_T$$

entonces

$$k_2' = \tfrac{1}{2} k_2'' = \tfrac{1}{3} k_2'''$$

¿A cuál de estos tres valores de k_2 está referida la ec. (2-8)?. No lo sabemos; entonces, para evitar dudas cuando la estequiometría contiene números diferentes de moléculas de los distintos componentes, hemos de indicar el componente a que está referida.

En resumen, hemos de evitar que pueda conducir a confusión la expresión de la velocidad en forma condensada; para ello se ha de escribir la ecuación estequiométrica seguida de la expresión completa de la velocidad, indicando las unidades del coeficiente cinético.

Modelos cinéticos para reacciones no elementales

Para explicar la cinética de las reacciones no elementales, suponemos que está ocurriendo una secuencia de reacciones elementales, pero que no podemos medir u observar los productos intermedios formados debido a que están presentes en cantidades muy pequeñas; por lo tanto, observamos solamente los reactantes iniciales y los productos finales de lo que aparenta ser una reacción simple. Por ejemplo, si la cinética de la reacción

$$A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$$

indica que la reacción es no elemental; para explicar su cinética podemos suponer una serie de etapas elementales, tales como

$$A_2 \rightleftarrows 2A^*$$

$$A^* + B_2 \rightleftarrows AB + B^*$$

$$A^* + B^* \rightleftarrows AB$$

donde los asteriscos se refieren a los productos intermedios no observados. Para afirmar que es correcto el esquema supuesto hemos de comprobar si la expresión cinética predicha por el esquema se corresponde con la expresión cinética encontrada experimentalmente.

Los tipos de productos intermedios que podemos suponer que están relacionados con la naturaleza química de las sustancias, pueden clasificarse en los grupos siguientes :

Radicales libres. Se denominan radicales libres a los átomos libres o fragmentos estables de moléculas más grandes que contienen uno o mas electrones no apareados. El electrón no apareado se representa por un punto junto al símbolo químico de la sustancia. Algunos radicales libres son relativamente estables, como por ejemplo el trifenilmetilo

$$(C_6H_5)_3C\cdot$$

pero, en general, son inestables y altamente reactivos, tales como

$$CH_3\cdot,\quad C_2H_5\cdot,\quad I\cdot,\quad H\cdot,\quad CCl_3\cdot$$

Iones y sustancias polares. Los iones son los átomos, moléculas, 0 fragmentos de moléculas cargados eléctricamente, tales como:

$$N_3^-, \; Na^+, \; OH^-, \; H_3O^+, \; NH_4^+, \; CH_3OH_2^+, \; I^-$$

Pueden actuar como productos intermedios activos en las reacciones.

Moléculas. Consideremos las reacciones consecutivas

$$A \rightarrow R \rightarrow S$$

Generalmente a este tipo de reacciones se le trata como a las reacciones múltiples. Sin embargo, si el producto R es altamente reactivo, su vida media será corta y su concentración en la mezcla reaccionante puede hacerse demasiado pequeña para que pueda medirse. En estas condiciones no se aprecia la presencia de R y puede considerarse como un producto intermedio reactivo.

Complejos de transición. Las numerosas colisiones entre las moléculas reactantes originan una amplia distribución de energias entre las moléculas individuales. Esto puede originar tensiones en los enlaces, formas inestables de moléculas o asociaciones inestables de moléculas, que pueden descomponerse para dar productos o bien volver a formar moléculas en estado normal por colisiones posteriores. Estas formas inestables se denominan complejos de transición.

Los esquemas de las reacciones supuestas con los cuatro tipos de productos intermedios que hemos considerado pueden ser de dos clases:

Reacciones sin mecanismo en cadena. En la reacción sin mecanismo en cadena el producto intermedio se forma ***en*** la primera reacción y desaparece al reaccionar después para dar el producto. Es decir:

$$\text{Reactantes} \rightarrow (\text{productos intermedios})^\bullet$$
$$(\text{productos intermedios})^\bullet \rightarrow \text{Productos}$$

Reacciones con mecanismo en cadena. En las reacciones con mecanismo en cadena el producto intermedio se forma en la primera reacción, llamada eslabón de iniciación; después reacciona con el reactante dando el producto y mas producto intermedio en el eslabón de propagación. (A veces el producto intermedio se consume en el eslabón final.) 0 sea:

$$\text{Reactante} \rightarrow (\text{Prod. interm.})^* \qquad \text{Iniciación}$$
$$(\text{Prod. interm.})^\bullet + \text{Reactante} \rightarrow (\text{Prod. interm.})^* + \text{Producto} \qquad \text{Propagación}$$
$$(\text{Prod. interm.})^* \rightarrow \text{Producto} \qquad \text{Terminación}$$

La etapa de propagación es la característica esencial de la reacción en cadena. En esta etapa el producto intermedio no se consume sino que actúa simplemente como un catalizador para la conversión de la sustancia; de este modo, cada molécula del producto intermedio puede catalizar una larga cadena de reacciones antes de que se destruya.

A continuación indicamos algunos ejemplos de diferentes tipos de mecanismos:

1. Radicales libres con mecanismo de reacción en cadena. La reacción

$$H_2 + \text{Br,} \rightarrow 2HBr$$

con ecuación cinética experimental

$$r_{HBr} = \frac{k_1[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_2 + [HBr]/[Br_2]}$$

puede explicarse por el esquema siguiente:

$\text{Br,} \rightleftarrows 2Br\cdot$ Iniciación y terminación

$Br\cdot + H_2 \rightleftarrows HBr + H\cdot$ Propagación

$H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$ **Propagación**

2. Productos intermedios moleculares, sin mecanismo en cadena. El tipo general de reacciones de fermentación catalizadas por enzimas

$$A \xrightarrow[\text{enzima}]{\text{con}} R$$

se supone que transcurren del modo siguiente:

$$A + \text{enzima} \rightleftharpoons (A\cdot\text{enzima})^*$$
$$(A\cdot\text{enzima})^* \rightarrow R + \text{enzima}$$

En tales reacciones la concentración del producto intermedio puede no ser despreciable, en cuyo caso se requiere un análisis especial propuesto inicialmente por Michaelis y Menten (19 13).

3. Productos intermedios iónicos en reacciones catalizadas sin mecanismo en cadena. La cinética de la hidratación catalizada por ácidos del hidrocarburo no saturado isobuteno :

$$\underset{\text{isobuteno}}{CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2} + H_2O \xrightleftharpoons{\text{HNO, diluido}} \underset{\text{alcohol terc-butílico}}{CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}OH{-}CH_3}$$

está de acuerdo con un mecanismo en múltiples etapas que implica la formación de diversos productos intermedios, todos ellos polares. Así, en general

$$-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}- + H^+ \underset{\text{rápida}}{\overset{\text{rápida}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{complejo}}{\left[-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}- \;\; \overset{+}{H}\right]^*} \underset{\text{rápida}}{\overset{\text{lenta}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{Ion carbonio}}{\left[-\overset{|}{C^+}-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\right]^*}$$

$$\left[-\overset{|}{C^+}-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\right]^* + H_2O \underset{\text{lenta}}{\overset{\text{rápida}}{\rightleftarrows}} \left[-\underset{\underset{H\;\;H}{O^+}}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\right]^* \overset{\text{rápida}}{\rightleftarrows} -\underset{\underset{H}{O}}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{|}{C}}- + H^+$$

4. Complejo de transición sin mecanismo en cadena. La descomposición espontánea del azometano

$$(CH_3)_2N_2 \rightarrow C_2H_6 + N_2 \quad o \quad A \rightarrow R + S$$

presenta características cinéticas de primer orden, segundo orden, o de productos intermedios, según las condiciones de operación. Este tipo de comportamiento puede explicarse suponiendo una forma del reactante energetizada e inestable, es decir:

$A + A \rightarrow A^* + A$ Formación de la molécula energetizada
$A^* + A \rightarrow A + A$ Vuelta a la forma estable por colisión
$A^* \rightarrow R + S$ Descomposición espontánea en productos

Lindemann (1922) fue el primero que sugirió este tipo de producto intermedio.

5. Complejo de transición sin reacción en cadena. El producto intermedio en la reacción

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

con cinética elemental de segundo orden, es un ejemplo de otro tipo de complejos de transición, que consiste en una asociación de moléculas; es decir:

$$\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} I \\ | \\ I \end{matrix} \rightleftarrows \begin{bmatrix} H\text{---}I \\ \vdots \quad \vdots \\ H\text{---}I \end{bmatrix}^* \rightleftarrows \begin{matrix} H\text{—}I \\ + \\ H\text{—}I \end{matrix}$$

Este tipo de reacción se denomina de cuatro centros.

En un principio se supuso la existencia de radicales libres para explicar los comportamientos cinéticos sin tener un conocimiento directo de su existencia real. Sin embargo, en los últimos años, con el desarrollo de técnicas experimentales más sensibles, tales como los análisis espectroscópicos de alta resolución y la congelación de reacciones a temperaturas muy bajas, se ha comprobado directamente la existencia de muchos radicales libres. Actualmente se cree que estas sustancias juegan un papel importante en muchos tipos de reacciones. En general, las reacciones, con radicales libres transcurren en fase gaseosa a temperatura elevada. La mayor parte de las veces tienen lugar por un mecanismo en cadena y pueden estar muy afectadas por la radiación y por trazas de impurezas. Las impurezas pueden inhibir la reacción al consumir rápidamente los radicales libres, mientras- que la radiación puede desencadenar la reacción al originar el pequeño número de radicales libres necesarios para iniciarla y mantenerla.

Las reacciones iónicas se efectúan principalmente en soluciones acuosas 0 en otros solventes polares. Sus velocidades dependen de la naturaleza del disol-

vente, y a veces están catalizadas por bases o por ácidos; también pueden efectuarse en fase gaseosa, pero en este caso solamente en condiciones energéticas extremas de alta temperatura, por descarga eléctrica, o irradiación por rayos X. Olah (1970) hizo una revisión actualizada de este importante tipo de productos intermedios en reactivos orgánicos.

Los productos intermedios del tipo de transición se consideran inestables por encontrarse en el máximo de la curva de energía (véase pág. 29, Fig. 2-1). No hay evidencia directa de su existencia; sin embargo, su empleo explica los datos observados.

Los productos intermedios, que constan de moléculas que se descomponen rápidamente, tienen existencia real y se han encontrado en muchas reacciones, tanto gaseosas como líquidas.

Ensayo con modelos cinéticos

En la búsqueda del mecanismo correcto de una reacción se presentan dos problemas :

1.” La reacción puede transcurrir por varios mecanismos, por ejemplo por radicales libres o por iones, con distintas velocidades relativas según las condiciones de operación.

2.” Los datos cinéticos experimentales pueden estar de acuerdo con más de un mecanismo.

La resolución de estos problemas es difícil y requiere un amplio conocimiento de la naturaleza química de las sustancias consideradas. Prescindiendo de esto, veamos cómo se ensaya la correspondencia entre el mecanismo supuesto, que implica una secuencia de reacciones elementales, y los datos cineticos experimentales. Para comparar la expresión cinética prevista con la experimental se aplican las siguientes reglas :

(1) Si el componente *i* toma parte en más de una reacción, su velocidad neta de cambio es igual a la suma de todas las velocidades de cambio de ese componente en cada una de las reacciones elementales; es decir:

$$r_{i,\,\text{neta}} = \sum_{\substack{\text{todas las} \\ \text{reacciones} \\ \text{elementales}}} r_i$$

(2) Como los productos intermedios se encuentran presentes en cantidades pequeñas después de un tiempo muy corto, sus velocidades de cambio en el sistema nunca pueden ser grandes; por lo tanto, pueden considerarse nulas sin error apreciable. Esto se denomina aproximación al estado estacionario. Si hemos de resolver el problema matemáticamente se necesita una aproximación de este tipo y su justificación se encuentra en que los resultados predichos, basados en esta hipó-

tesis coinciden, muchas veces, con los experimentales. En el ejemplo siguiente se indica un método de tanteo para averiguar el mecanismo de una reacción.

Ejemplo 2-1. Investigación del mecanismo de reacción

Se ha estudiado cindticamente la reacción irreversible

$$2A + B = A_2B \tag{2-10}$$

y se encontró que la velocidad de formación del producto se ajusta a la ecuación cinética siguiente:

$$r_{A_2B} = \frac{0{,}72C_A^2C_B}{1 + 2C_A} = \frac{0{,}72[A]^2[B]}{1 + 2[A]} \tag{2-11}$$

¿Qué mecanismo de reacción se sugiere para esta expresión cinética, si la naturaleza química de la reacción indica que el producto intermedio es una asociación de moléculas reactantes, y que no tiene lugar reacción en cadena?

Solución. Si fuera una reacción elemental, la velocidad vendría dada por:

$$r_{A_2B} = kC_A^2C_B = k[A]^2[B] \tag{2-12}$$

Como las ecs. (2-11) y (2-12) no son del mismo tipo, es evidente que se trata de una reacción no elemental. En consecuencia, ensayemos varios mecanismos y veamos cuál da una expresión de la velocidad similar a la determinada experimentalmente. Comencemos por modelos simples de dos etapas, y si *no* resultan satisfactorios, consideremos modelos más complicados de tres, cuatro, 0 cinco etapas.

Modelo 1. Supongamos un esquema reversible de dos etapas en el que se admita la formación de una sustancia intermedia A_2^*, cuya presencia no puede observarse realmente, y por consiguiente consideremos que esta presente sólo en cantidades. muy pequeñas. De este modo tenemos :

$$\begin{aligned} 2A &\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2^* \\ A_2^* + B &\underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} A_2B \end{aligned} \tag{2-13}$$

que realmente implica cuatro reacciones elementales:

$$2A \xrightarrow{k_1} A_2^* \tag{2-14}$$

$$A_2^* \xrightarrow{k_2} 2A \tag{2-15}$$

$$A_2^* + B \xrightarrow{k_3} A_2B \tag{2-16}$$

$$A_2B \xrightarrow{k_4} A_2^* + B \tag{2-17}$$

Los valores de k se refieren a los componentes que desaparecen; es decir, k_1 *se* refiere a **A**, k_2 *se* **refiere a** A_2^*, etc.

Escribamos ahora la expresión para la velocidad de formación de A_2B. Como **este** componente aparece en las ecs. (2-16) y **(2-17),** su velocidad global de cambio es la suma algebraica de las velocidades individuales:

$$r_{A_2B} = k_3[A_2^*][B] - k_4[A_2B] \tag{2-18}$$

Como la **concentración** del producto intermedio A_2^* no puede medirse, la expresión **cinética** anterior no puede ensayarse directamente. Por lo tanto hemos de sustituir $[A_2^*]$ por concentraciones de sustancias que puedan medirse, **tales** como [Al, **[B]** o (AB]. Bato se hace delmodosiguiente: De las cuatro reacciones elementales que contienen A_2^* resulta

$$r_{A_2^*} = \tfrac{1}{2}k_1[A]^2 - k_2[A_2^*] - k_3[A_2^*][B] + k_4[A_2B] \tag{2-19}$$

Debido a que la **concentración** de A_2^* es **siempre muy pequefia, podemos suponer que su velocidad de cambio es cero, o sea:,**

$$r_{A_2^*} = 0 \tag{2-20}$$

Ésta es **la** aproximación al estado estacionario. Combinando las ecs. **(2-19)** y (2-20) tenemos:

$$[A_2^*] = \frac{\tfrac{1}{2}k_1[A]^2 + k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[B]} \tag{2-21}$$

que sustituida en la **ec.** (2-18) da la velocidad de formación de A_2B en función de magnitudes mensurables :

$$r_{A_2B} = \frac{\tfrac{1}{2}k_1k_3[A]^2[B] - k_2k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[B]} \tag{2-22}$$

En la búsqueda de un modelo concordante **con los datos cinéticos experimentales podemos limi-** ‘tamos a un modelo mas general **seleccionando arbitrariamente la magnitud de varios de los coeficientes** cineticos. Como la **ec.** (2-22) no concuerda con la **ec.** (2-11) veamos si concuerda con alguna de sus formas simplificadas. Así, si k_2 es muy **pequeña** la expresión se reduce a :

$$r_{A_2B} = \tfrac{1}{2}k_1[A]^2 \tag{2-23}$$

Si k_4 es muy **pequeña,** r_{A_2B} se reduce a :

$$r_{A_2B} = \frac{(k_1k_3/2k_2)[A]^2[B]}{1 + (k_3/k_2)[B]} \tag{2-24}$$

Ninguna de estas formas especiales, ecs. (2-23) y **(2-24), coincide** con la ecuación **cinética** experimental,@. 2-11); por consiguiente, el mecanismo **supuesto, (ec. 2-13), no** es correcto.

Modelo 2. Como nuestro primer modelo da una ecuación cinética (ec. 2-24), parecida a la ec. (2-ll), probemos para nuestro segundo modelo un mecanismo en cierto modo similar al modelo 1, que puede ser:

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AB^*$$
$$AB' + A \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} A_2B \qquad (2\text{-}25)$$

Siguiendo una marcha análoga a la empleada para el modelo 1, la velocidad resulta:

$$r_{A_2B} = k_3[AB^*][A] - k_4[A_2B] \qquad (2\text{-}26)$$

El paso siguiente es eliminar $[AB^*]$ de esta expresión. Con la aproximación del estadoestacionario, resulta:

$$r_{AB^*} = k_1[A][B] - k_2[AB^*] - k_3[AB^*][A] + k_4[A_2B] = 0$$

y de aquí:

$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B] + k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[A]} \qquad (2\text{-}27)$$

Sustituyendo la ec. (2-27) en la (2-26) para eliminar la concentración de4 producto intermedio resulta:

$$r_{A_2B} = \frac{k_1k_3[A]^2[B] - k_2k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[A]} \qquad (2\text{-}28)$$

Hagamos restricciones de este modelo general. Si k_4 es muy pequeña tenemos:

$$r_{A_2B} = \frac{(k_1k_3/k_2)[A]^2[B]}{1 + (k_3/k_2)[A]} \qquad (2\text{-}29)$$

Comparando las ecs. (2-11) y (2-29) vemos que tienen la misma forma; por lo tanto, la reacción puede representarse por el mecanismo:

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AB^*$$
$$AB^* + A \xrightarrow{k_3} A_2B \qquad (2\text{-}30)$$

En este ejemplo hemos tenido suerte ya que los datos experimentales se ajustan a una ecuación exactamente igual a la obtenida a partir del mecanismo teórico. Sin embargo, hay casos en que pueden encontrarse diversos mecanismos que se ajustan a los datos experimentales, especialmente cuando estos son pocos y dispersos. En este caso, para no rechazar el mecanismo correcto, se han de comparar los diferentes ajustes deducidos teóricamente empleando criterios estadísticos adecuados, en lugar de la simple comparación de ecuaciones.

FACTOR DEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA EN LA ECUACIÓN CINÉTICA

Dependencia de la temperatura según la ecuación de Arrhenlus

Para muchas reacciones y, en particular, para las reacciones elementales, la expresión de la velocidad puede escribirse como producto de un factor dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición:

$$r_i = f_1 \text{ (temperatura) } \cdot f_2 \text{ (composición)}$$
$$= k \cdot f_2 \text{ (composición)} \qquad (2\text{-}31)$$

Para la inmensa mayoría de estas reacciones se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \qquad (2\text{-}32)$$

en la que k_0 se denomina factor de frecuencia y E es la energia de activación de la reacción *. Esta expresión se ajusta bien a los datos experimentales en un amplio intervalo de temperaturas y, desde diferentes puntos de vista, se considera como una primera aproximación adecuada para el estudio del efecto de la temperatura sobre la ecuación cinética.

Dependencia de la temperatura según la termodinámica

La influencia de la temperatura sobre la constante de equilibrio en reacciones elementales reversibles, tales como:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R, \qquad \Delta H_r \qquad (2\text{-}33)$$

---

* No se está totalmente de acuerdo sobre las dimensiones empleadas para la energía de activación; unos autores la expresan en calorías, y otros en calorías/mol. Si se despeja de la co. (2-32) las dimensiones son calorías/mol. Sin embargo, por su relación con las magnitudes termodinámicas $\Delta G°$ y ΔH_r, el valor numbico de E no depende del modo de representar la estequiometría de la reacción, o sea del número de moles empleados, y la indicación de calorías/mol se presta a una falsa interpretación; para evitar esto la expresaremos simplemente en calorías.

¿A qué moles nos estamos refiriendo en las unidades de E? Éstas son siempre magnitudes relacionad& con la representación molar de la etapa controlante de la velocidad de reacción. Numéricamente E puede calcularse sin saber cuál es la etapa controlante; sin embargo, para comparar E con magnitudes análogas de la termodinámica, de la teoría de colisión o de la teoría del estado de transición, ha de conocerse aquel mecanismo y emplear su representación estequiométrica en todo razonamiento.

Las dudas pueden evitarse empleando siempre la relación E/R, puesto que E y R han de referirse siempre al mismo número de moles.

viene dada por la *ecuación de van't Hoff*, ec. (8-15)

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \tag{2-34}$$

Como para esta reacción $K = K_C = [R]/[A] = k_1/k_2$, podemos escribir la relación de van't Hoff en la forma

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

Aunque no sea necesariamente cierto, el hecho de que la diferencia de las derivadas sea igual a $\Delta H_r/RT^2$ sugiere la posibilidad de que cada una de las derivadas pueda igualarse a un término de esta forma, o sea:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \qquad \text{Y} \qquad \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} \tag{2-35}$$

donde

$$E_1 - E_2 = \Delta H_r \tag{2-36}$$

Por otra parte, si suponemos que los términos energéticos son independientes de la temperatura puede integrarse la ec. (2-35) para dar la ec. (2-32) de la ley de Arrhenius.

Dependencia de la temperatura a partir de la teoría de colisión

La velocidad de colisión entre las moléculas de un gas puede calcularse a partir de la teoría cinética de los gases. Para colisiones bimoleculares de moléculas A semejantes, resulta :

$$Z_{AA} = \sigma_A^2 n_A^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} = \sigma_A^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}}\, C_A^2$$

$$= \frac{\text{número de colisiones de A con A}}{(\text{seg})\ (\text{cm}^3)} \tag{2-37}$$

donde :

σ = diámetro de la molécula, cm
M = (masa molecular)/N, masa de una molécula, gr
N = $6{,}023 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol, número de Avogadro
C_A = concentración de A, mol/litro
n_A = $NC_A/10^3$, numero de moléculas de A/cm³
k = R/N = $1{,}30 \cdot 10^{-16}$ erg/°K, constante de Boltzmann.

Para las colisiones bimoleculares de moléculas diferentes en una mezcla de A y B, la teoría cinética conduce a:

$$\begin{aligned} Z_{AB} &= \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 n_A n_B \sqrt{8\pi k T\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} \\ &= \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \frac{N^2}{10^3} \sqrt{8\pi k T\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} C_A C_B \end{aligned} \qquad (2\text{-}38)$$

Si cada una de las colisiones entre las moléculas reactantes da lugar a la transformación de reactantes en productos, estas expresiones dan la velocidad de la reacción bimolecular. Generalmente la velocidad real es mucho más pequeña que la predicha, lo que nos indica que solamente una pequeña fracción de todas las colisiones da lugar a reacción. De esto se deduce que sólo conducen a reacción, las colisiones más enérgicas y violentas 0 más específicamente, aquellas colisiones cuyas energías sean superiores a una energía mínima *E*. De acuerdo con la ley *de* Maxwell de distribución de energías moleculares, la fracción de todas las colisiones bimoleculares entre moléculas cuya energía es superior al mínimo viene dada aproximadamente por :

$$e^{-E/RT}$$

siendo $E \gg RT$. Como estamos considerando solamente colisiones energéticas, esta hipótesis es razonable; por consiguiente, la velocidad de reacción vendrá dada por

$$\begin{aligned} -r_A &= -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = kC_AC_B = \begin{pmatrix}\text{velocidad de}\\ \text{colisión,}\\ \text{moles/litro}\cdot\text{seg}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{fracción de colisiones}\\ \text{con energía}\\ \text{mayor a } E\end{pmatrix} \\ &= Z_{AB}\frac{10^3}{N} e^{-E/RT} \\ &= \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \frac{N}{10^3} \sqrt{8\pi k T\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)}\, e^{-E/RT} C_A C_B \end{aligned} \qquad (2\text{-}39)$$

Puede encontrarse una expresión similar para colisiones bimoleculares entre moléculas análogas. Para ambas (en realidad para todas las colisiones bimoleculares) se deduce de la ec. (2-39) el efecto de la temperatura sobre el coeficiente cinético, resultando :

$$k \propto T^{1/2} e^{-E/RT} \qquad (2\text{-}40)$$

Dependencia de la temperatura a partir de la teoría del estado de transición

Una explicación más detallada de porqué los reactantes se transforman en productos, viene dada por la teoría del estado de transición. Según esta teoría, los reactantes se combinan para formar productos intermedios inestables denominados *complejos activados,* que después se descompondrán espontaneamente dando los productos. Supone también que, en todo momento, están en equilibrio las concentraciones de los reactantes con las del complejo activado y que la velocidad de descomposición del complejo es la misma para todas las reacciones. Esta velocidad viene dada por $\mathbf{k}T/\mathbf{h}$, siendo k la constante de Boltzmann y h = $6{,}63 \cdot 10^{-27}$ erg-seg, la constante de Planck. Así, para la reacción elemental directa de la reacción reversible

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{AB}, \qquad AH, \tag{2-41}$$

tenemos el siguiente esquema básico:

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} \mathrm{AB}^* \xrightarrow{k_5} \mathrm{AB} \tag{2-42}$$

con

$$K_C^* = \frac{k_3}{k_4} = \frac{[\mathrm{AB}^*]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}$$

y

$$k_5 = \frac{\mathbf{k}T}{\mathbf{h}}$$

La velocidad de la reacción directa observada es. por lo tanto

$$r_{\mathrm{AB,\ directa}} = \begin{pmatrix}\text{concentración del}\\ \text{complejo activado}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{velocidad de descomposición}\\ \text{del complejo activado}\end{pmatrix},$$

$$= \frac{\mathbf{k}T}{\mathbf{h}}[\mathrm{AB}^*]$$

$$= \frac{\mathbf{k}T}{\mathbf{h}} K_C^* C_A C_B \tag{2-43}$$

Expresando la constante de equilibrio del complejo activado en función de la energía libre normal :

$$AG^* = AH^* - TAS = -RT \ln K_C^*$$

o bien

$$K_C^* = e^{-\Delta G^*/RT} = e^{-\Delta H^*/RT + \Delta S^*/RT} \tag{2-44}$$

la velocidad será:

$$r_{AB,\,directa} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} C_A C_B \qquad (2\text{-}45)$$

Teóricamente tanto ΔS^* como ΔH^* varían muy poco con la temperatura. Entonces, de los tres factores que corresponden al coeficiente cinético en la ec. (2-45), el factor exponencial $e^{\Delta S^*/R}$, está mucho menos afectado por la temperatura que los otros dos y podemos considerarlo constante. Por consiguiente, para las reacciones directa e inversa de la ec. (2-41) encontramos aproximadamente que:

$$k_1 \propto Te^{-\Delta H_1^*/RT}$$
$$k_2 \propto Te^{-\Delta H_2^*/RT} \qquad (2\text{-}46)$$

donde

$$\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \Delta H_r$$

Trataremos ahora de relacionar AH* con la energía de activación E de Arrhenius. Aunque no puede deducirse, podemos definir una relación basada en argumentos de analogía termodinámica; así, para líquidos y para sólidos:

$$E = \Delta H^* + RT \qquad (2\text{-}47)$$

y para gases

$$E = \Delta H^* - (\text{molecularidad} - 1)\, RT \qquad (2\text{-}48)$$

Con estas definiciones la diferencia entre E y AH^* es en todo caso pequeña (del orden de RT); entonces, a partir de la teoría del estado de transición podemos predecir aproximadamente que

$$k \propto Te^{-E/RT} \qquad (2\text{-}49)$$

En la Fig. 2-1 se representan esquemáticamente las energías correspondientes a los reactantes y a los complejos.

Comparación de ambas teorías

Es interesante notar las diferencias entre las teorías de colisión y del estado de transición. Consideremos que A y B chocan y forman un producto intermedio inestable que después se descompone dando el producto, o sea

$$A + B \rightarrow AB^* \rightarrow AB \qquad (2\text{-}50)$$

La teoría de la colisión considera que la velocidad está regida por el número de colisiones energéticas entre los reactantes, y prescinde de lo que le ocurre al pro-

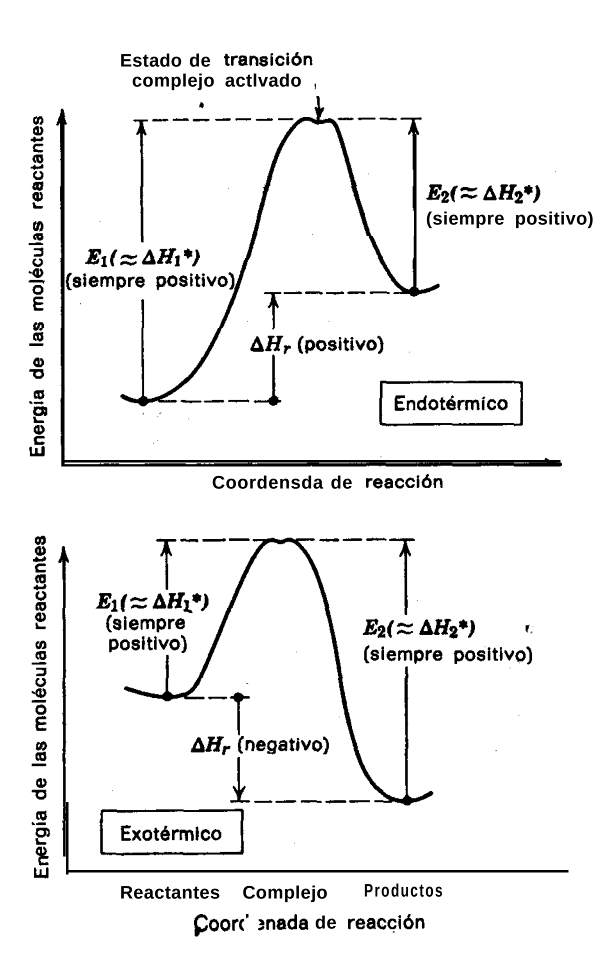


Fig. 2-1. Representacldn de las energías empleadas en la transformación de reactantes a productos en una reacción elemental

ducto intermedio inestable. Se supone simplemente que este producto intermedio se descompone bastante rápidamente en productos, de modo que no tiene influencia sobre la velocidad global del proceso. Por el contrario, la teoría del estado de transición 'considera que la velocidad de reacción está regida por la velocidad de descomposición del producto intermedio; se supone que la velocidad de formación del producto intermedio es tan rápida que en todo momento su concentración es la de equilibrio, prescindiendo del modo en que pueda formarse. En consecuencia, la teoría de la colisión considera que la primera etapa de la ec. (2-50) es lenta, y es la que controla la velocidad, mientras que la teoría del estado de tran-

sición considera que la segunda etapa de la ec. (2-50) y la concentración del complejo son los factores controlantes de la velocidad. En cierto modo, estas dos teorías se complementan.

Comparación de las teorías con la ecuación de Arrhenius

La expresión

$$\begin{aligned} k &\propto T^m e^{-E/RT} \\ &= k_0' T^m e^{-E/RT}, \qquad 0 \leqslant m \leqslant 1 \end{aligned} \tag{2-51}$$

resume las predicciones de las versiones más sencillas de las distintas teorías sobre la variación del coeficiente cinético con la temperatura. Para versiones más complicadas m puede alcanzar valores de tres o cuatro. Ahora bien, como el término exponencial es mucho más sensible a la temperatura que el término T^m, la variación de k originada por el último está enmascarada, y en consecuencia resulta

$$\begin{aligned} k &\propto e^{-E/RT} \\ &= k_0 e^{-E/RT} \end{aligned} \tag{2-32}$$

Podemos llegar a esta expresión por otro camino : tomando logaritmos en la ec. (2-51) y diferenciando con respecto a T encontramos la variación de k con la temperatura, dándonos :

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E}{RT^2} = \frac{mRT + E}{RT^2}$$

Como $mRT \ll E$ para la mayor parte de las reacciones estudiadas, podemos despreciar el término mRT, resultando:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \tag{2-32}$$

o bien

$$k \propto e^{-E/RT}$$

En consecuencia, la ecuación de Arrhenius constituye una buena aproximación para la dependencia de la temperatura, aplicable tanto a la teoría de transición como a la de colisión.

Tabla 2-1. Elevación necesaria de la temperatura para duplicar la velocidad de reacción, para las energías de activación y temperaturas medias indicadas

	Energía de activación, E		
Temperatura	10.000 cal	40.000 cal	70.000 cal
0°C	11°C	3°C	2°C
400°C	70	17	9
1000°C	273	62	37
2000°C	1037	197	107

Tabla 2-2. Velocidades relativas de reacción en función de la energía de activación y de la temperatura

	Energía de activación, E		
Temperatura	10.000 cal	40.000 cal	70.000 cal
0°C	10^{48}	10^{24}	1
400°C	7×10^{52}	10^{43}	2×10^{33}
1000°C	2×10^{54}	10^{49}	10^{44}
2000°C	10^{55}	10^{52}	2×10^{49}

Energía de activación y dependencia de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción viene dada por la energía de activación y por el nivel de temperatura, como se observa en la Fig. 2-2 y en las Tablas 2-1 y 2-2, de las que se deduce lo siguiente:

1. Si se cumple la ecuación de Arrhenius, representando In k frente a $1/T$ se obtiene una recta de pendiente grande si E es grande, y pendiente pequeña si E es pequeña.

2. Las reacciones con energía de activación grande son muy sensibles a la temperatura; las reacciones con energías de activación pequeñas son muy poco sensibles a la temperatura.

3. El efecto de la temperatura sobre una reacción es mucho mayor a temperatura baja que a temperatura alta.

4. Se deduce de la ecuación de Arrhenius, que el factor de frecuencia k_0 no afecta a la influencia de la temperatura sobre la reacción. En una reacción real puede

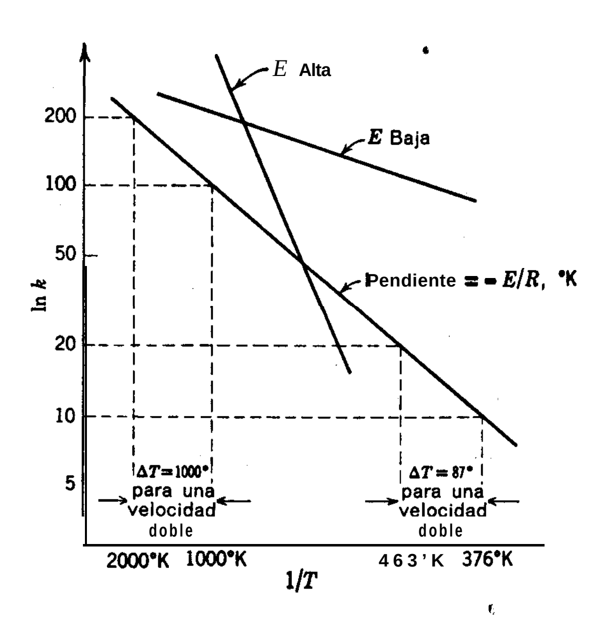


Fig. 2-2. Esquema representativo de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de. reacción

haber una pequeña influencia de la temperatura sobre este factor, como predice la ec. (2-51); sin embargo, es muy pequeña y puede despreciarse.

Predicción de la velocidad de reacción a partir de las teorías anteriores

En la mayoría de los casos los valores experimentales de las velocidades de reacción son del mismo orden de magnitud o más pequeños que los predichos por la teoría de colisión y en la Tabla 2-3 se indican los datos correspondientes a estas predicciones. Por consiguiente, la teoría de colisión puede emplearse para estimar el límite superior de la velocidad de reacción. Sin embargo, a veces nos encontramos con una reacción en la que las velocidades son mucho mayores que las predichas; esto pone de manifiesto que se trata de una reacción compleja, frecuentemente catalítica.

A veces en una reacción elemental entre las moléculas más sencillas, se dispone de suficiente información para permitir la predicción de las velocidades partiendo de la teoría del estado de transición. Cuando se dispone de esta información estas predicciones suelen concordar mejor con los resultados experimentales que con los deducidos de la teoría de colisión.

Tabla 2-3. Tiempo aproximado para que el 50 % de los reactantes desaparezcan por reacción, a partir de la teoría de colisión

Temperatura	Energía de activación, E		
	10.000 cal	40.000 cal	70.000 cal
0°C	3×10^{-5} seg	3×10^{19} seg	3×10^{43} seg
400°C	10^{-9}	8×10^{2}	4×10^{9}
1000°C	2×10^{-11}	2×10^{-6}	30
2000°C	10^{-13}	9×10^{-11}	7×10^{-8}

Reacción gaseosa elemental: A + B → productos, $P_{A0} = P_{B0} = 0{,}5$ atm
pesos moleculares de A y B: 100
Diámetros moleculares: $\sigma_A = \sigma_B = 3{,}35 \cdot 10^{-8}$ cm

INVESTIGACIÓN DEL MECANISMO

Cuanto mayor sea nuestra información sobre lo que está ocurriendo durante una reacción y sobre los reactantes y cómo reaccionan, mayor seguridad tendremos para efectuar adecuadamente el diseño. Éste es el objetivo que nos impulsa a averiguar, lo más profundamente posible, los factores que influyen sobre una reacción, dentro de las limitaciones de tiempo y esfuerzo establecidos por la optimización económica, entre los muchos factores a considerar en la explotación industrial de un proceso.

En el estudio de una reacción distinguiremos tres campos de investigación: la ***estequiometría***, la ***cinética*** y el ***mecanismo***. En general, en primer lugar se estudia la estequiometría y después de conocerla suficientemente se investiga la cinética. Una vez que se dispone de expresiones empíricas de la velocidad, se considera el mecanismo. En cualquier programa de investigación la información obtenida en uno de los campos tiene aplicación en los otros. Por ejemplo, podemos modificar nuestro criterio sobre la estequiometría de la reacción basándonos en los datos cinéticos obtenidos, y los mecanismos estudiados pueden sugerirnos la forma de la ecuación cinética. Con este tipo de interrelación de los diversos factores no puede formularse un programa experimental rígido para el estudio de las reacciones.

Nos encontramos ante un trabajo de investigación científica que ha de seguir un programa experimental cuidadosamente planteado para discriminar entre hipótesis opuestas que, a su vez, han sido sugeridas y formuladas sobre las bases de toda la información adecuada disponible en aquel momento.

Aunque no podemos profundizar en los muchos aspectos de este problema, hemos de mencionar algunas de las directrices empleadas frecuentemente en este tipo de investigación.

1. La estequiometría nos puede indicar si se trata o no de una reacción simple. Así una estequiometría complicada como

$$A \rightarrow 1{,}45R + 0{,}85S$$

o una que cambia con las condiciones de la reacción o con el transcurso de la misma es una prueba evidente de que se trata de reacciones múltiples.

2. La estequiometría nos puede sugerir si una reacción simple es o no elemental, dado que hasta la fecha no se ha encontrado ninguna reacción elemental con molecularidad mayor que tres. Por ejemplo, la reacción

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

no es elemental

3. Una comparación de la ecuación estequiométrica con la expresión cinética experimental nos puede indicar si se trata o no de una reacción elemental.

4. Una gran diferencia en el orden de magnitud entre el factor de frecuencia de una reacción, encontrado experimentalmente y el calculado a partir de la teoría de colisión o de la teoría del estado de transición, puede sugerir que la reacción es no elemental; sin embargo, esto no se cumple siempre. Por ejemplo, algunas isomerizaciones tienen factores de frecuencia muy bajos y sin embargo son reacciones elementales.

5. Consideremos dos caminos diferentes para una reacción reversible sencilla. Si elegimos uno de ellos para la reacción directa, también ha de elegirse el mismo para la reacción inversa. A esto se denomina ***principio de reversibilidad microscópica.*** Sea, por ejemplo, la reacción directa

$$2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2$$

A primera vista, ésta pudiera ser muy bien una reacción bimolecular elemental, en la que se combinan dos moléculas de amoníaco para dar cuatro moléculas de producto. Sin embargo, teniendo en cuenta este principio, la reacción inversa también tendría que ser una reacción elemental, lo cual implicaría la combinación directa de tres moléculas de hidrógeno con una de nitrógeno; como este tipo de procesos ha de rechazarse por considerarlo improbable, el mecanismo bimolecular en la reacción directa también ha de ser rechazado.

6. El principio de microrreversibilidad también indica que los cambios que implican rotura de enlace, síntesis molecular o fraccionamiento, es probable que ocurran aisladamente, de modo que cada uno constituya una etapa elemental en

el mecanismo. Desde este punto de vista es muy improbable la ruptura simultánea del complejo para dar cuatro moléculas de producto en la reacción

$$2NH_3 \rightarrow (NH,): \rightarrow N_2 + 3H_2$$

Esta regla no se aplica a cambios que implican una variación en la densidad electrónica de la molécula. Los cambios de este tipo pueden tener lugar en forma de cascada; por ejemplo, la transformación

$$\underset{\text{vinil alil éter}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}CH{=}CH_2} \rightarrow \underset{\text{pentenal-4}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO}$$

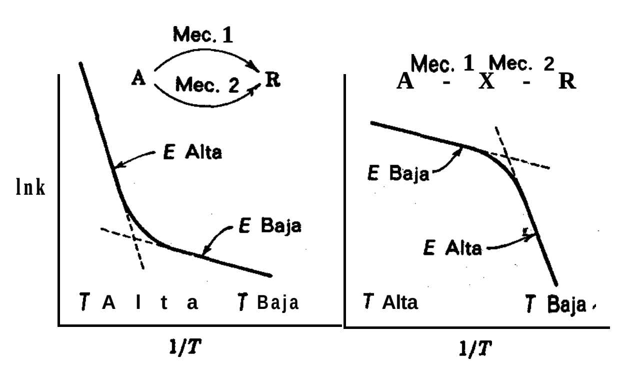


Fig. 2-3 Un cambio en la energía de activación indica una variación en el mecanismo que controla la reacción.

puede explicarse en función de los siguientes cambios en la densidad de electrones:

H H
$CH_2{=}C$ $CH{-}C$
CH_2 O → CH_2 O
$CH{-}CH_2$ $CH{=}CH_2$

o bien

H H
$CH_2{=}C$ $CH{-}C$
CH_2 O → CH_2 O
$CH{-}CH_2$ $CH{=}CH_2$

7. Una variación de la energía de activación con la temperatura indica un cambio de la etapa controlante de la reacción. Recordando que un valor más grande de E corresponde a una reacción más sensible a la variación de la temperatura, una elevación de E con la temperatura indica que la etapa controlante ha pasado a ser otra alternativa o paralela, mientras que una disminución en el valor de E indica que la etapa controlante ha pasado de ser una sucesión de etapas elementales a otra. Estas conclusiones se indican en la Fig. 2-3.

PREDICCIÓN TEÓRICA DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

La expresión cinética es función, en general, de dos factores: los que dependen de la temperatura y los que dependen de la concentración. Consideramos sucesivamente la predicción de estos factores.

Factores que dependen de la concentración

Si una reacción puede seguir distintos caminos (p. ej., no catalítica y catalítica), de hecho los seguirá todos, principalmente el que presente menor resistencia, que suele ser el dominante. Sólo el conocimiento de las energías de todos los productos intermedios posibles permitirá la predicción del mecanismo dominante y su correspondiente expresión cinética. Como ***a priori*** no se dispone de esta información, no es posible la predicción de la forma del factor que depende de la concentración. Efectivamente, la forma de la expresión cinética encontrada experimentalmente, constituye frecuentemente la guía utilizada para investigar las energías de los productos intermedios en una reacción.

Factores que dependen de la temperatura

Suponiendo que ya conocemos el mecanismo de reacción, ya sea o no elemental, podemos entonces proceder a la predicción del factor de frecuencia y de la energía de activación del coeficiente cinético.

Las predicciones del factor de frecuencia a partir de las teorías de colisión o del estado de transición, conducen a valores comprendidos entre el valor correcto y valore? que difieren de aquel en un factor de 100; sin embargo, en determinados casos de predicción se puede presentar una desviación mucho mayor.

Aunque las energías de activación pueden estimarse a partir de la teoría del estado de transición, los resultados son deficientes y probablemente es mejor estimarlas a partir de los resultados experimentales encontrados para reacciones de compuestos similares. Por ejemplo, las energías de activación de las siguientes series homólogas de reacciones :

$$\mathrm{RI} + \mathrm{C_2H_5ONa} \xrightarrow{\text{etanol}} \mathrm{C_6H_5OR} + \mathrm{Na1}$$

donde R es

CH,	C_7H_{15}	iso-C_3H_7	*sec*-C_4H_9
C_2H_5	C_8H_{17}	iso-C_4H_9	*sec*-C_6H_{13}
C_3H_7	$C_{16}H_{33}$	iso-C_5H_{11}	*sec*-C_8H_{17}
C_4H_9			*ter*-C_4H_9

están todas ellas comprendidas entre 21,5 y 23,5 Kcal.

Empleo en el diseño de los valores predichos

Las predicciones teóricas del orden de magnitud tienden a confirmar la corrección de sus representaciones, ayudando a encontrar la forma y las energías de los distintos productos intermedios y nos dan un mejor entendimiento de la estructura química. Sin embargo, las predicciones teóricas raramente concuerdan con los valores experimentales dentro de una desviación del 100 %. Además, nunca podemos decir de antemano si la velocidad predicha será del orden de magnitud de la velocidad determinada experimentalmente o si se desvfa en un factor de 10^6. Por consiguiente, para los diseños de ingeniería este tipo de información no debe emplearse sino que en todos los casos debe hacerse uso de las velocidades determinadas experimentalmente. De este *modo,* los estudios teóricos pueden servir como una ayuda suplementaria que sugiera la influencia de la temperatura sobre una reacción dada a partir de una reacción de tipo similar, para predecir los límites superiores de la velocidad de reacción, etc. El diseño debe realizarse siempre a partir de las velocidades determinadas experimentalmente.

BIBLIOGRAFÍA

Friess, S. L., y Weissberger, A., Editors, *Techniques of Organic Chemistry, Vol. 8, Investigation of Rates and Mechanisms of Reaction,* Interscience Press, New York, 1953.

Jungers, J. *C., et al., Cinétique chimique appliquée,* Technip, Paris, 1958.

Laidler, K. J., *Chemicaf Kinetics,* 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1965.

Moore, W. J., *Physicaf Chemistry,* Prentice-Hall, New York, 1950, Cap. 17.

REFERENCIAS

Denbigh, K. G., *The Principles of Chemical Equilibrium,* Cambridge University Press, Cambridge, England, 1955, p. 442.

Dolbear, A. E., *Am. Naturalist, 31, 970* (1897).

Lindemann, F. A., *Trans. Farqday Soc.*, 17, 598 (1922).
Michaelis, L., y Menten, M. L., *Biochem. Z., 49,. 333* (1913). Este trabajo ha sido comentado por Laidler (1965) y por Freiss y Weissberger (1953); véase la bibliografía.
Ogg, R., *J. Chem. Phys.*, 15, 337 (1947).
Olah, G. A., *Science,* 168, 1298 (1970).
Rice, F. O., y Herzfeld, K. F., *J. Am. Chem. Soc., 56, 284* (1934).

PROBLEMAS

2-1. La ecuación estequiométrica de una reacción es: A + B = 2R. Calcúlese el orden de la reacción.

2-2. Dada la reacción : $2NO_2 + \frac{1}{2}O_2 = N_2O_5$, calcúlese la relación entre las velocidades de formación y desaparición de los tres componentes de la reacción.

2-3. Una reacción cuya ecuación estequiométrica es $\frac{1}{2}A + B = R + \frac{1}{2}S$ tiene la ecuación cinética siguiente :

$$-r_A = 2C_A^{0,5}C_B$$

Dedúzcase la ecuación cinética para esta reacción si la ecuación estequiométrica está escrita en la forma A + 2B = 2R + S

2-4. Ja ecuación cinética de una reacción es:

$$-r_A = 0{,}005C_A^2, \ \text{mol/cm}^3\cdot\text{min}$$

Calcúlese el valor numérico y las unidades del coeficiente cinético, si la concentración se expresa en mol/litro y el tiempo en horas.

2-5. La ecuación cinética para una reacción en fase gaseosa a 400 °K viene dada por:

$$-\frac{dp_A}{dt} = 3{,}66p_A^2, \ \text{atm/hr}$$

a) Indíquese las unidades del coeficiente cinético.
b) Calcúlese el coeficiente cinético para esta reacción, si la ecuación cinética viene expresada por:

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = kC_A^2, \ \text{mol/litro . hr}$$

2-6. Demuéstrese que el Siguiente esquema

$$N_2O_5 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NO_2 + NO_3^*$$

$$NO_3^* \xrightarrow{k_3} NO^* + O_2$$

$$NO^* + NO_3^* \xrightarrow{k_4} 2NO_2$$

propuesto por Ogg (1947) es satisfactorio y puede explicar la descomposición de primer orden observada para el N_2O_5.

2-7. La descomposición de A a 400 °C y presiones comprendidas entre 1 y 10 atmósferas se rige por una ecuación cinética de primer orden.

a) Demuéstrese que un mecanismo similar al de la descomposición del azometano (pág. 19)

$$A + A \rightleftarrows A^* + A$$

$$A^* \rightarrow R + S$$

esta de acuerdo con las experiencias cineticas.

Sin embargo, pueden suponerse varios mecanismos para explicar la cinética de primer orden. Para afirmar cual de estos mecanismos es el correcto es necesario aportar argumentos convincentes a su favor.

b) Con este objeto, ¿qué experimentos adicionales se han de realizar, y qué resultados podrán alcanzarse?

2-8. Se sabe por experiencia que la descomposición del ozono en fase homogénea transcurre de acuerdo con la ecuación cinética:

$$-r_{O_3} = k[O_3]^2[O_2]^{-1}$$

a) Indíquese el orden global de la reacción.

b) Sugiérase un mecanismo en dos etapas para explicar esta cinética, e indíquese como podría comprobarse el mecanismo sugerido.

2-9. El ácido hipofosforoso se transforma en ácido fosforoso por la acción de agentes oxidantes

$$H_3PO_2 \xrightarrow{\text{agente oxidante}} H_3PO_3$$

La cinética de esta transformación presenta las características siguientes: Para concentraciones bajas de agente oxidante

$$r_{H_3PO_3} = k[\text{agente oxidante}][H_3PO_2]$$

Para concentraciones elevadas de agente oxidante

$$r_{H_3PO_3} = k'[H^+][H_3PO_2]$$

Para explicar las experiencias cinéticas, se ha supuesto que con ion hidrógeno como catalizador el H_3PO_2 (normalmente no reactivo) se transforma en forma activa, cuya naturaleza se desconoce. Este producto intermedio reacciona con el agente oxidante y da H_3PO_3. Demuéstrese que este esquema explica los resultados cinéticos observados.

2-10. Las sustancias químicas A, B y D se combinan para dar R y S de acuerdo con la ecuación estequiométrica

$$A + B + D = R + S,$$

y después de transcurrir la reacción, hasta una extensión significativa, la ecuación cinética observada es

$$r_R = kC_AC_BC_D/C_R$$

a) Calcúlese el orden de la reacción.

Para explicar las experiencias cintticas han sido propuestos los dos mecanismos siguientes, que implican la formación de un producto intermedio activo:

Mecanismo 1:

$$A + B \rightleftarrows X^* + R$$

$$D + X^* \rightarrow S$$

Mecanismo II:

$$A + D \rightleftarrows Y^* + R$$

$$B + Y^* \rightarrow S$$

b) ¿Están de acuerdo estos mecanismos con los datos cinéticos?

c) Si no lo están, indíquese un esquema que esté de acuerdo con los datos cinéticos.

d) Si solamente está de acuerdo uno de ellos, ¿qué línea de investigación puede confirmar que el mecanismo considerado es correcto?. Si ambos están de acuerdo con los datos cinéticos, ¿cuál debe elegirse entre ellos?

2-11. A_2B se descompone de acuerdo con la ecuación estequiométrica

$$A_2B = AB + \tfrac{1}{2}A_2.$$

Para deducir la cinética de esta reacción se ha realizado un gran esfuerzo pero los resultados no son concordantes y no se dispone de ninguna ecuación cinética que se ajuste a los datos. Sin embargo, ‘pueden hacerse las observaciones siguientes sobre los datos:

1. Al principio de cualquier serie experimental se observa que es de primer orden con respecto al reactante.
2. Cuando el reactante esta casi agotado, los datos se correlacionan bien por una ecuación que es de segundo orden con respecto al mismo.
3. La introducción del producto AB con la alimentación no afecta a la velocidad.
4. La introducción del producto A_2 con la alimentación hace descender lentamente la velo-

cidad de reacción; sin embargo, no se ha encontrado ninguna proporcionalidad entre el A_2 añadido y el efecto descendente.

Con la esperanza de que un tratamiento teórico pueda sugerir una forma satisfactoria de la expresión cinética, se han de analizar los mecanismos siguientes:

Mecanismo I :

$$2A_2B \rightleftarrows (A_4B_2)^*$$

$$(A_4B_2)^* \rightleftarrows A_2 + 2AB$$

Mecanismo II:

$$A_2B \rightleftarrows A^* + AB$$

$$A_2B + A^* \rightleftarrows A_2 + AB$$

a) ¿Alguno de estos mecanismos está de acuerdo con los datos experimentales encontrados? Si se rechaza un mecanismo, indíquese en que nos basamos para rechazarlo.

b) Si ninguno de estos mecanismos es satisfactorio, ¿puede deducirse alguno que estt de acuerdo con los hallazgos experimentales?

2-12. Se ha encontrado que la descomposición del oxido nitroso en fase homogénea viene dada por la ecuación estequiométrica

$$N_2O \rightarrow N_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

de ecuación cinetica

$$-r_{N_2O} = \frac{k_1[N_2O]^2}{1 + k_2[N_2O]}$$

Dedúzcase un mecanismo que explique esta cinetica.

2-13. La pirolisis del etano tiene lugar con una energía de activación de unas 75.000 cal. Calcúlese el aumento relativo de la velocidad de descomposición a 650 °C con respecto a 500 "C.

2-14. En los días típicos de verano los grillos en el campo mordisquean, saltan y chirrían de vez en cuando. Pero por la noche, cuando se reúnen en gran número se observa que los chirridos son continuados y la velocidad con que chirrían se hace muy regular. En 1897 Dolbear encontró que no sólo era regular sino que la velocidad venía determinada por la temperatura, de acuerdo con la expresión:

(núm. de chirridos en 15 seg.) + 40 = (Temperatura, °F)

Suponiendo que la velocidad con que chirrían es una medida directa de la velocidad metabólica, calcúlese la energía de activación, en calorías, de estos grillos en el intervalo de temperatura comprendido entre 60 y 80 "F.

2-15. Se demuestra experimentalmente que la reacción de descomposición en fase homogénea del óxido nitroso transcurre con la estequiometría

$$N_2O \rightarrow N_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

y la velocidad

$$-r_{N_2O} = \frac{k_1[N_2O]^2}{1 + k_2[N_2O]}, \quad \text{mol/litro . min}$$

siendo

$$k_1 = 10^{19,39}e^{-81.800/RT}$$

$$k_2 = 10^{8,69}e^{-28.400/RT}$$

a) Calcúlese la energía de activación de esta reacción.
b) Constrúyase una curva representativa análoga a la de la Fig. 2-3.

2-16. La velocidad de una reacción bimolecular a 500 °K es diez veces mayor que a 400 “K. Calcúlese su energía de activación E:
a) A partir de la ecuación de Arrhenius.
b) A partir de la teoría de la colisión.
c) ¿Cuál es la diferencia porcentual de la velocidad de reacción a 600 °K predicha por estos dos métodos?

2-17. Se ha encontrado que la formación y descomposición del fosgeno transcurre del modo siguiente:

$$\text{co} + Cl_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} COCl_2$$

Reacción directa : $r_{COCl_2} = k_1[Cl_2]^{3/2}[CO]$

Reacción inversa: $-r_{COCl_2} = k_2[Cl_2]^{1/2}[COCl_2]$

a) Indíquese si estas expresiones son termodinámicamente consistentes.
b) Determínese cual de los mecanismos siguientes es consistente con estas velocidades encontradas experimentalmente:

Mecanismo I:

$Cl_2 \rightleftarrows 2Cl^*$ rápido, en el equilibrio
$Cl^* + \text{co} \rightleftarrows COCl^*$ rápido, en el equilibrio
$COCl^* + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2 + Cl^*$ lento y controlante de la velocidad

Mecanismo II :

$\text{clp} \rightleftarrows 2Cl^*$ rápido, en el equilibrio
$Cl^* + Cl_2 \rightleftarrows Cl_3^*$ rápido. en el equilibrio
$Cl_3^* + CO \rightleftarrows COCl_2 + Cl^*$ lento y controlante de la velocidad

2-18. *Radicales libres. reacciones en cadena.* La descomposición térmica de los hidrocarburos corresponde frecuentemente a expresiones cinéticas de orden n = 0.5; 1; 1.5.. . y su comportamiento puede explicarse en función de un mecanismo de reacción en cadena con radicales libres, propuesto inicialmente por Rice y Herzfeld (1934). Como ejemplo, supongamos que un hidrocarburo A se descompone del modo siguiente para dar moléculas de los productos $R_1, R_2, \ldots$ mientras que $X_1^{\cdot}$ y $X_2^{\cdot}$ son radicales libres como productos intermedios.

Formación de radical libre:

$$A \xrightarrow{\text{lento}} R_1 + X_1\cdot \qquad (2\text{-i})$$

Etapas de propagación de la cadena, que generalmente se repiten muchas veces:

$$A + X_1\cdot \rightarrow R_2 + X_2\cdot \qquad (2\text{-ii})$$

$$X_2\cdot \rightarrow R_3 + X_1\cdot \qquad (2\text{-iii})$$

Posibles etapas de terminación, que representa la destrucción del radical libre.

$$2X_1\cdot \rightarrow R_4 \qquad (2\text{-iv})$$

$$X_1\cdot + X_2\cdot \rightarrow R_5 \qquad (2\text{-v})$$

$$2X_2\cdot \rightarrow R_6 \qquad (2\text{-vi})$$

Empleando las etapas de iniciación y propagación (2-i), (2-ii), y (2-iii) determínese sucesivamente el orden de la reacción de descomposición de A cuando la terminación transcurre de acuerdo con

a) Etapa (2-iv).
b) Etapa (2-v).
c) Etapa (2-vi).

219. ***Reacciones enzima-sustrato.*** En este caso, un reactante denominado sustrato se convierte en producto por la acción de una enzima, una sustancia de peso molecular elevado (p.m. > > 10.000) análoga a una proteína. Una enzima es altamente específica, catalizando solamente una reacción particular o un grupo de reacciones. Así tenemos:

$$A \xrightarrow{\text{enzima}} R$$

La mayor parte de estas reacciones presentan las siguientes características cinéticas:

1. La velocidad es proporcional a la concentración de la enzima introducida en la mezcla $[E_0]$.
2. Para concentraciones bajas del reactante la velocidad es proporcional a la concentración del reactante.
3. Para concentraciones altas de reactante la velocidad es independiente de la concentración de reactante.

Michaelis y Menten (1913) fueron los primeros en explicar este comportamiento general con el mecanismo siguiente:

$$A + E \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (A.E)^*$$

$$(A.E)^* \xrightarrow{k_3} R + E$$

La característica particular de este modelo consiste en suponer que la concentración del producto intermedio puede ser apreciable, en cuyo caso la enzima total esta distribuida como sigue:

$$[E_0] = [E] + [(A.E)^*]$$

‘Como la concentración de la enzima no puede determinarse fácilmente, dedúzcase la ecuación cìnttica para esta reacción en función de $[E_0]$ y $[A]$ y demuéstrese que explica el comportamiento observado. En el desarrollo utilícese la aproximación del estado estacionario.

2-20. ***Reaciones fotoquímicas.*** Estas reacciones transcurren solamente en presencia de lux con una velocidad que depende de la intensidad de la radiación incidente, y sin embargo son de naturaleza homogénea. Este tipo de reacción no se ajusta a nuestra clasificación de tipos de reacciones, en homogéneas y heterogéneas. Considérense las definiciones dadas en el Capítulo 1 y principios del 2 y después decídase cómo podrían modificarse o interpretarse estas clasificaciones para incluir las reacciones fotoquímicas.

Si la velocidad de reacción de una reacción homogénea en otras circunstancias está influenciada por la intensidad del campo magnético, intensidad del campo eléctrico (véase *Chem. Eng. News*, 44, 37, feb. 28, 1966), intensidad de ondas físicas, o cualquier otro efecto, indíquese cómo habría que incluir estos factores.

3

Interpretación de los datos obtenidos en un reactor discontínuo

Una ecuación cinética caracteriza a la velocidad de reacción y su forma puede provenir de consideraciones teóricas o ser simplemente el resultado de un procedimiento empírico de ajuste de curvas. En ambos casos, el valor de los coeficientes cinéticos de la ecuación solamente pueden determinarse por vía experimental, ya que en la actualidad resultan inadecuados los modelos de predicción.

La determinación de la ecuación cinética suele realizarse, mediante un procedimiento en dos etapas: primero se determina la variación de la velocidad con la. concentración a temperatura constante, y después la variación de los coeficientes cinéticos con la temperatura, para obtener la ecuación cinética completa.

Los aparatos para obtener los datos empíricos pueden clasificarse en dos tipos: ***reactores discontinuos o por cargas, y reactores de flujo.*** El reactor discontinuo es simplemente un recipiente en el que están contenidas las sustancias mientras reaccionan; lo que hemos de determinar es la extensión de la reacción para diversos tiempos, que puede seguirse por varios caminos, por ejemplo:

1. Siguiendo la marcha de la concentración de un determinado componente.
2. Siguiendo la variación de alguna propiedad física del fluido, tal como la conductividad eléctrica o el índice de refracción.
3. Siguiendo la variación de la presión total, en un sistema a volumen constante.
4. Siguiendo la variación del volumen, en un sistema a presión constante.

El reactor discontinuo experimental suele operar isotérmicamente y a volumen constante, debido a la fácil interpretación de los resultados experimentales procedentes de las experiencias efectuadas en estas condiciones. Este reactor es un dispositivo relativamente sencillo, adaptable a experiencias de laboratorio en pequeña escala y necesita sólo pequeños instrumentos o aparatos auxiliares; es el dispositivo preferido para la obtención de datos cinéticos en sistemas homogéneos. Este capítulo está dedicado a este tipo de reactor.

El reactor de fluio se utiliza principalmente para el estudio cinético de reacciones heterogéneas, aunque en algunos casos se usa para completar el estudio de

reacciones homogéneas y ofrece ventajas sobre el reactor discontinuo. Como ejemplo de casos en que el estudio cinético puede efectuarse con mayor facilidad en los reactores de flujo podemos citar: las reacciones que son difíciles de seguir, las reacciones que dan lugar a varios productos, las reacciones muy rápidas, y las reacciones en fase homogénea. La planificación de los experimentos y la interpretación de los datos obtenidos en los reactores de flujo se estudian en capítulos siguientes.

Para analizar los datos cinéticos se emplean dos métodos: el ***integral*** y el ***diferencial.*** En el método integral seleccionamos una forma de ecuación cinética. Una vez integrada esta ecuación, de su forma se deducen las coordenadas que han de tomarse para que la representación del tiempo frente a una función de la concentración sea una recta. Si los datos experimentales se distribuyen sobre una recta, decimos que es satisfactoria la ecuación cinética seleccionada.

En el método diferencial ensayamos directamente el ajuste de la expresión cinética a los datos, sin integración alguna. Sin embargo, como esta expresión es diferencial, antes de intentar el procedimiento de ajuste hemos de calcular los valores de $(1/V)(dN/dt)$ a partir de los datos.

Cada uno de estos mttodos presenta ventajas y desventajas específicas. El método integral es fácil de aplicar y está recomendado cuando se ensayan mecanismos específicos o expresiones cinéticas relativamente sencillas, o cuando los datos están tan dispersos que no pueden calcularse con suficiente exactitud las derivadas necesarias para aplicar el método diferencial. El método diferencial es útil en casos más complicados, pero requiere más exactitud o mayor cantidad de datos. El método integral puede ensayar solamente el mecanismo o la forma cinética elegidos; el método diferencial puede emplearse para deducir o desarrollar una ecuación cinética que se ajuste a los datos.

En general, se recomienda que se intente en primer lugar el método integral, y que se ensaye después el método diferencial, si aquél no resulta satisfactorio. En los casos complicados puede necesitarse el empleo de métodos experimentales especiales que den una solución parcial al problema, o el empleo de reactores de flujo juntamente con el análisis diferencial.

REACTOR DISCONTINUO DE VOLUMEN CONSTANTE

Cuando hablamos de reactor discontinuo de volumen constante nos estamos refiriendo al volumen de la mezcla reaccionante y no al volumen del reactor; es decir, esta denominación corresponde a un ***sistema reaccionante de volumen constante o de densidad constante.*** Se incluyen en este tipo la mayor parte de las reacciones en fase líquida y todas las reacciones en fase gaseosa que se efectúan en una bomba de volumen constante.

En un sistema de volumen constante, la medida de la velocidad de reacción de¡ componente ***i*** será:

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} = \frac{d(N_i/V)}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \tag{3-1}$$

que para gases ideales es

PV = nRT
1/V = P/RT

$$r_i = \frac{1}{RT}\frac{dp_i}{dt} \tag{3-2}$$

Es decir, la velocidad de reacción de cualquier componente viene dada por la velocidad de cambio de su concentración o de su presión parcial. Por consiguiente, si lo que buscamos es la velocidad de reacción, no importa la magnitud que elijamos para seguir el transcurso de la reacción; lo que hemos de hacer es relacionar esta medida con la concentración o con la presión parcial.

Para las reacciones gaseosas en las que hay variación eh el número de moles, un método sencillo para determinar la velocidad de reacción consiste en seguir la variación de la presión total π del sistema. Veamos cómo se efectúa.

Análisis de los datos de presión total obtenidos en un sistema a volumen constante. Para las reacciones isotérmicas en fase gaseosa en las que el numero de moles. de las sustancias varía durante la reacción, vamos a deducir la expresión general que relaciona las variaciones de la presión total π del sistema con las variaciones de la concentración o de la presión parcial de cualquiera de los componentes de la reacción, conociendo las condiciones iniciales del sistema y la estequiometría de la reacción.

Escribamos la ecuación estequiométrica general y debajo de cada término indiquemos el número de moles de cada componente presente:

	$a\mathrm{A}$	+	$b\mathrm{B}$	$+\cdots=$	$r\mathrm{R}$	+	$s\mathrm{S}$	$+\cdots$
En el instante 0:	N_{A0}		N_{B0}		N_{R0}		N_{S0}	N_{inerte}
En el instante t:	$N_{A0} - ax$		$N_{B0} - bx$		$N_{R0} + rx$		$N_{S0} + sx$	N_{inerte}

Inicialmente el número total de moles presentes en el sistema es:

$$N_0 = N_{A0} + N_{B0} + \cdots + N_{R0} + N_{S0} + \cdots + N_{inerte}$$

Mientras que en el instante t es:

$$N = N_0 + x(r + s + \cdots - a - b - \cdots) = N_0 + x\,\Delta n$$

donde

$$\Delta n = r + s + \cdots - a - b - \cdots$$

Suponiendo que se cumple la ley de los gases ideales para el sistema a volumen constante V, podemos escribir para cualquier reactante, por ejemplo para el A:

$$C_A = \frac{p_A}{RT} = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0} - ax}{V}$$

Combinando estas dos expresiones resulta

$$C_A = \frac{N_{A0}}{V} - \frac{a}{\Delta n}\frac{N - N_0}{V}$$

o

$$p_A = C_A RT = p_{A0} - \frac{a}{\Delta n}(\pi - \pi_0) \qquad (3\text{-}3)$$

La ec. (3-3) da la concentración o la presión parcial del reactante A en función de la presión total π en el instante t, la presión parcial p_{A0} de A, y la presión total inicial π_0 del sistema.

Análogamente, para cualquier producto R podemos deducir que:

$$p_R = C_R RT = p_{R0} + \frac{r}{\Delta n}(\pi - \pi_0) \qquad (3\text{-}4)$$

Las ecs. (3-3) y (3-4) son las relaciones que nos interesan entre la presión total del sistema y la presión parcial de las sustancias reaccionantes. Hemos de insistir en que no puede emplearse el procedimiento de la «presión total» si no se conoce la estequiometría precisa o si se necesita más de una ecuación estequiomttrica para representar la reacción.

Método integral de análisis de datos

Procedimiento general. En el método integral de análisis se ensaya siempre una ecuación cinética particular. se integra y se comparan los datos calculados de C frente a t con los datos experimentales de C frente a t, y si el ajuste no es satis-

factorio se sugiere y ensaya otra ecuación cinética. El procedimiento general de cálculo puede resumirse del modo siguiente:

1. En un sistema de volumen constante la **expresión** cinttica para la desaparición del reactante A será de la forma siguiente:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(k, C) \tag{3-5}$$

o en el caso menos general en que los **términos** dependientes de la concentración puedan separarse de los términos independientes, resulta:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kf(C) \tag{3-6}$$

Con cualquiera de estas dos ecuaciones procedemos como se indica **a** continuación; sin embargo, el método resulta más sencillo empleando la **ec.** (3-6).

2. Se separan variables de la **ec.** (3-6) resultando:

$$-\frac{dC_A}{f(C)} = k\,dt$$

En la **que** $f(C)$ solamente ha de contener concentraciones de sustancias que puedan expresarse en función de C_A. La integración de la ec. (3-6) puede hacerse analítica o gráficamente, para dar:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k\int_0^t dt = kt \tag{3-7}$$

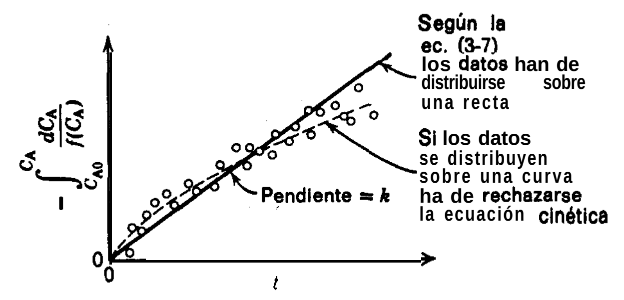


Figura 3-1 Ensayo de una ecuación cinética por el método integral de análisis

3. Esta función de la concentración es proporcional al tiempo, por lo tanto una representación tal como la de la Fig. (3-1) ha de conducir a una recta de pendiente k para esta ecuación cinética particular.

4. A partir de los datos experimentales se calculan los valores numéricos de la integral de la ec. (3-7) y se representan frente a los correspondientes tiempos en la Fig. (3-1).

5. Se observa si estos datos se distribuyen sobre una recta que pasa por el origen; en caso afirmativo podemos decir que la ecuación cinética ensayada se ajusta a los datos. Si los datos se distribuyen mejor sobre una curva, hemos de rechazar esta ecuación cinética y su mecanismo, y ensayar con otra ecuación.

El método integral es especialmente adecuado para ajustar reacciones sencillas correspondientes a reacciones elementales. Estudiamos a continuación diversas formas de estos tipos de reacciones.

Reacciones **monomoleculares irreversibles de** primer orden. Consideremos la reacción

$$A \rightarrow \text{productos} \tag{3-8a}$$

Supongamos que para esta reacción queremos ensayar la ecuación cinética del tipo

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \tag{3-8b}$$

Separando variables e integrando resulta:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k\int_0^t dt$$

o sea

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \tag{3-9}$$

que es el resultado deseado.

La *conversión fraccional* X_A de un reactante dado A, se define como la fracción de ese reactante convertido en producto, o sea:

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \tag{3-10}$$

La conversión fracciona1 (o simplemente conversión) es una variable adecuada para los cálculos de ingenierla que sustituye muchas veces a la concentración; por consiguiente, la mayor parte de los resultados dados a continuación están en función de C_A y de X_A.

Veamos ahora cómo puede escribirse la ec. (3-9) empleando conversiones. En primer lugar, para un sistema de densidad constante V no varía, por consiguiente:

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1 - X_A)}{V} = C_{A0}(1 - X_A) \qquad (3\text{-}11)^*$$

Y

$$-dC_A = C_{A0}\, dX_A$$

y entonces la ec. (3-8) será:

$$\frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A)$$

separando variables e integrando tenemos:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = k \int_0^t dt$$

o sea

$$-\ln(1 - X_A) = kt \qquad (3\text{-}12)$$

que es equivalente a la ec. (3-9). Representando $\ln(1 - X_A)$ o $\ln(C_A/C_{A0})$ frente a t, para una ecuación de este tipo, como se indica en la Fig. 3-2, se obtiene una recta que pasa por el origen.

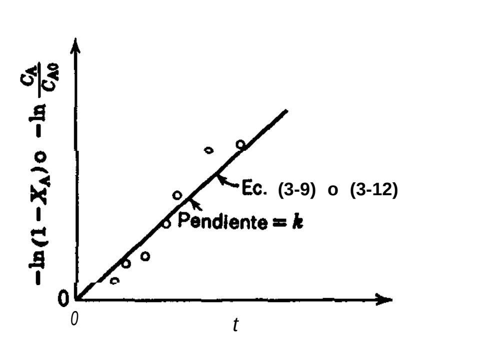


Fig. 3-2. Ensayo de la reacción de primer orden, ec. (3-8)

* La ecuación (3-72) representa una relación más general entre la concentración y la conversión para sistemas de volumen (o densidad) variable.

Observación: Hemos de indicar que ecuaciones tales como

$$-\frac{dC_A}{dt} \quad kC_A^{0,6}C_B^{0,4}$$

se consideran de primer orden, aunque no responden a este tipo de análisis; en consecuencia, no pueden tratarse por este método todas las ecuaciones de primer orden.

Reacciones bimoleculares irreversibles de segundo orden. Consideremos la reacción

$$A + B \rightarrow \text{productos} \qquad (3\text{-}13\ a)$$

con la correspondiente ecuación cinética

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_AC_B \qquad (3\text{-}13b)$$

Teniendo en cuenta que las cantidades de A y B que han reaccionado en cualquier tiempo t son iguales y vienen dadas por $C_{A0}X_A = C_{B0}X_B$, se puede escribir la ec. (3- 13) en función de X_A del modo siguiente:

$$-r_A = C_{A0}\frac{dX_A}{dt} = k(C_{A0} - C_{A0}X_A)(C_{B0} - C_{A0}X_A)$$

Designando a la relación molar inicial de los reactantes por $M = C_{B0}/C_{A0}$, tendremos :

$$-r_A = C_{A0}\frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2(1 - X_A)(M - X_A)$$

que por separación de variables e integración formal, resulta:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} = C_{A0}k\int_0^t dt$$

Después de descomponer en fracciones parciales, integrar y efectuar operaciones, el resultado final, expresado en diferentes formas, es:

$$\ln\frac{1 - X_B}{1 - X_A} = \ln\frac{M - X_A}{M(1 - X_A)} = \ln\frac{C_BC_{A0}}{C_{B0}C_A} = \ln\frac{C_B}{MC_A} \qquad (3\text{-}14)$$
$$= C_{A0}(M - 1)kt = (C_{B0} - C_{A0})kt, \qquad M \neq 1$$

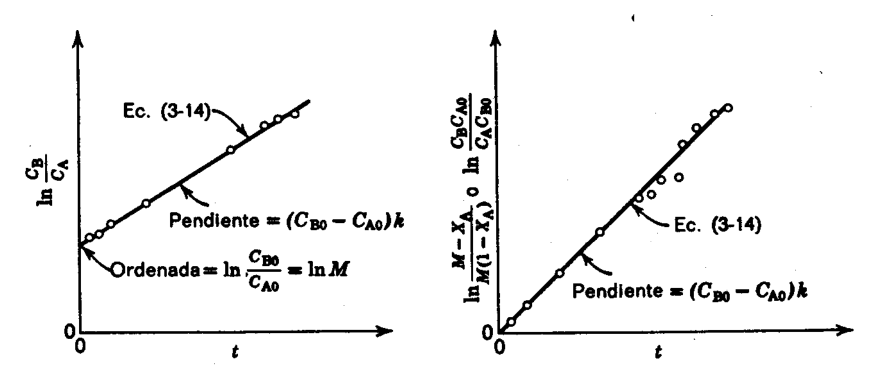


Fig. 3-3. Ensayo para el mecanismo bimolecular A + B → R con $C_{A0} \neq C_{B0}$, o para la reacción de segundo orden de la ec. (3-13)

La Fig. 3-3 muestra dos modos equivalentes para obtener una representación lineal entre una función de la concentración y el tiempo, para una reacción que se ajuste a esta ecuación cinética de segundo orden.

Si C_{B0} es mucho mayor que C_{A0}, C_B permanece en un valor aproximadamente constante y la ec. (3-14) se aproxima a las ecs. (3-9) o (3-12) de la reacción de primer orden. Por tanto. la reacción de segundo orden se convierte en una reacción de seudo primer orden.

Observación 1. En el caso especial de que los reactantes se introduzcan en relación estequiométrica. la expresión integrada de la velocidad queda indeterminada y para su evaluación es necesario tomar límites de los cocientes. Esta dificultad se evita si tomamos la expresión cinética diferencial de partida y la resolvemos para este caso especial de la relación estequiométrica de los reactantes. Así, para la reacción de segundo orden cuando las concentraciones iniciales de los reactantes A y B son iguales, o para la reacción:

$$2\ A \rightarrow \text{productos} \qquad \text{(3-15 a)}$$

la ecuación diferencial de segundo orden sera:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 = kC_{A0}^2(1 - X_A)^2 \qquad \text{(3-15 b)}$$

que una vez integrada resulta:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{1 - X_A} = kt \qquad \text{(3-16)}$$

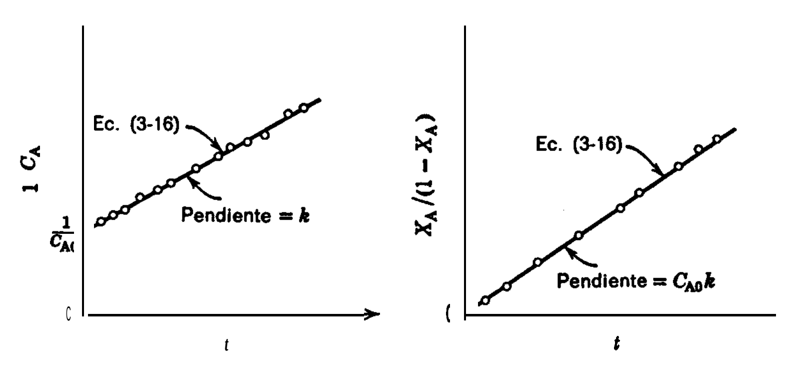


Fig. 3-4. Ensayo para los mecanismos bimoleculares: A + B → R con $C_{A0} = C_{B0}$, o para la reacción de segundo orden de la ec. (3-15)

En la Fig. 3-4 se representan las variables para ensayar esta ecuación cinética.

En la práctica, la relación entre los reactantes ha de elegirse de modo que sea igual, o muy diferente. a la relación estequiométrica.

Observación 2. La forma de la expresión **cinética** integrada depende tanto de la estequiometría como de la cinética. Por ejemplo, si la reacción:

$$A + 2\,B \rightarrow \text{productos} \tag{3-17 a}$$

es de primer orden con respecto a A y a B, y por consiguiente de orden global igual a dos, o sea:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_AC_B = kC_{A0}^2(1 - X_A)(M - 2X_A) \tag{3-17 b}$$

la forma integrada es

$$\ln \frac{C_BC_{A0}}{C_{B0}C_A} = \ln \frac{M - 2X_A}{M(1 - X_A)} = C_{A0}(M - 2)kt, \qquad M \neq 2 \tag{3-18}$$

Si los reactantes se encuentran en proporción estequiométrica la forma integrada resulta :

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}}\frac{X_A}{1 - X_A} = 2kt, \qquad M = 2 \tag{3-19}$$

Estas dos observaciones son aplicables a todos los tipos de reacciones. Por consiguiente, las formas especiales de las expresiones integradas aparecen cuando se

utilizan los reactantes en la relación estequiométrica, o cuando la reacción es no elemental.

Reacciones trimoleculares irreversibles de tercer orden. Para la reacción

$$A + B + D \rightarrow \text{productos} \tag{3-20a}$$

consideremos que la ecuación cinética es:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_AC_BC_D \tag{3-20b}$$

o en función de X_A:

$$C_{A0}\frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^3(1 - X_A)\left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X_A\right)\left(\frac{C_{D0}}{C_{A0}} - X_A\right)$$

Separando variables, descomponiendo en fracciones parciales, e integrando se obtiene finalmente :

$$\frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})(C_{A0} - C_{D0})}\ln\frac{C_{A0}}{C_A} + \frac{1}{(C_{B0} - C_{D0})(C_{B0} - C_{A0})}\ln\frac{C_{B0}}{C_B} + \frac{1}{(C_{D0} - C_{A0})(C_{D0} - C_{B0})}\ln\frac{C_{D0}}{C_D} = kt \tag{3-21}$$

Ahora bien, si Co, es mucho mayor que C_{A0} y C_{B0}, la reacción será de segundo orden y la ec. (3-21) se reduce a la (3-14).

Todas las reacciones trimoleculares encontradas hasta ahora son de la forma de las ecs. (3-22) o (3-25). Así para la reacción:

$$A + 2B \rightarrow R \qquad \text{con } -r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_AC_B^2 \tag{3-22}$$

En función de la conversión, la velocidad de reacción será:

$$\frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2(1 - X_A)(M - 2X_A)^2$$

siendo $M = C_{B0}/C_{A0}$. Integrando da:

$$\frac{(2C_{A0} - C_{B0})(C_{B0} - C_B)}{C_{B0}C_B} + \ln\frac{C_{A0}C_B}{C_AC_{B0}} = (2C_{A0} - C_{B0})^2kt, \qquad M \neq 2 \tag{3-23}$$

o bien:

$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 8kt, \qquad M = 2 \tag{3-24}$$

Análogamente, para la reacción :

$$A + B \rightarrow R \qquad \text{con} \quad -r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B^2 \tag{3-25}$$

integrada da

$$\frac{(C_{A0} - C_{B0})(C_{B0} - C_B)}{C_{B0}C_B} + \ln \frac{C_{A0}C_B}{C_{B0}C_A} = (C_{A0} - C_{B0})^2 kt, \qquad M \neq 1 \tag{3-26}$$

$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 2kt, \qquad M = 1 \tag{3-27}$$

Ecuaciones cinéticas empíricas de orden n. Cuando no se conoce el mecanismo de reacción, a veces intentamos ajustar los datos con una ecuación cinética de orden n, de la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \tag{3-28}$$

que después de separar variables e integrar se transforma en:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1)kt, \qquad n \neq 1 \tag{3-29}$$

El orden n no puede calcularse directamente a partir de la ec. (3-29) sino que ha de efectuarse su cálculo por tanteo. Para un valor supuesto de n se calcula k para todos y cada uno de los puntos; el valor de n que dé mínima variación en k es el valor buscado.

Un hecho curioso de esta expresión cinética es que las reacciones con orden $n > 1$ no pueden nunca completarse en un tiempo finito. Por otra parte, para

órdenes $n < 1$ esta expresión cinética predice que la concentración de reactante se hará cero en un tiempo finito calculado a partir de la ec. (3-29) por:

$$t = \frac{C_{A0}^{1-n}}{(1-n)k}$$

y después será negativa. Como la concentración real no puede ser inferior a cero para $n < 1$, no deberá efectuarse la integración para tiempos superiores al que le corresponde una concentración final igual a cero. Como consecuencia de este comportamiento, el orden fracciona1 observado en los sistemas reales irá aumentando hasta alcanzar el valor de la unidad a medida que se va agotando un reactante.

Reacciones de orden cero. Se dice que una reacción es de orden cero cuando la velocidad de reacción es independiente de la concentración de las sustancias, es decir cuando:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \tag{3-30}$$

Integrando y teniendo en cuenta que C_A nunca puede ser negativa, se obtiene directamente:

$$C_{A0} - C_A = C_{A0}X_A = kt \quad \text{para } t < \frac{C_{A0}}{k} \tag{3-31}$$

que indica que la conversión es proporcioual'al tiempo, como se muestra en la Fig. 3-5.

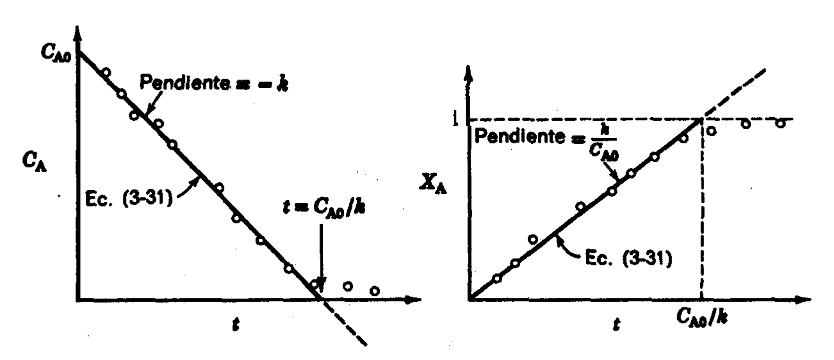


Fig. 3-5. Ensayo para una ecuación cinética de orden cero, o ecuación cinetica (3-30)

Por regla general, las reacciones solamente son de orden cero en ciertos intervalos de concentración (el de las concentraciones más altas). Si la concentración desciende suficientemente, suele encontrarse que la velocidad de reacción depende de la concentración, en cuyo caso el orden es superior a cero.

En general, las reacciones de orden cero son aquellas cuyas velocidades están determinadas por algún factor diferente de la concentración de los reactantes, por ejemplo, la intensidad de radiación dentro de un recipiente en las reacciones fotoquímicas, o la superficie disponible en algunas reacciones en fase gaseosa catalizadas por sólidos. Por consiguiente, es importante definir las velocidades de las reacciones de orden cero de tal manera que esté incluido adecuadamente este factor. A continuación consideramos algún ejemplo.

En el reactor fotoquímico bañado enteramente por radiación, la velocidad está regida por la intensidad de radiación que recibe un volumen elemental de fluido, y al duplicar el volumen de fluido se duplica el número de moles que reaccionan en la unidad de tiempo; por consiguiente, la definición adecuada de la velocidad de reacción para este caso será:

$$-\frac{1}{\text{vol. de fluido}}\frac{dN_A}{dt} = f(\text{intensidad de radiación})$$

que es la ec. (3-30) o la definición de la ec. (1-3).

En el caso de una reacción catalizada por sólidos, el número de moléculas que reaccionan en la unidad de tiempo es independiente del volumen del fluido pero es directamente proporcional a la superficie disponible del sólido. En consecuencia, la velocidad de reacción ha de referirse a la unidad de superficie disponible, o sea:

$$-\frac{1}{\text{superficie disponible}}\frac{dN_A}{dt} = k$$

El conocimiento de las características físicas nos indicará el modo de expresar la velocidad, de acuerdo con las definiciones dadas por las ecs. (1-3), (1-4), (1-5) o (1-6). Si se utiliza la ec. (1-3) obtenemos la ec. (3-30) y el sistema reaccionante de orden cero es *homogéneo*. Si resulta adecuada alguna otra definición de la velocidad, nos encontramos ante un sistema de orden cero *heterogéneo*. Estos dos sistemas no deben confundirse.

Orden global de las reacciones irreversibles a partir del período medio $t_{1/2}$. A veces para la reacción irreversible

$$\alpha A + \beta B + \ldots \rightarrow \text{productos}$$

podemos escribir

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A{}^a C_B{}^b \cdots$$

Si los reactantes están presentes en relaciones estequiométricas, esta relación permanece constante durante toda la reacción. Por consiguiente, para los reactantes A y B en cualquier instante se cumple que $C_B/C_A = \beta/\alpha$, y

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A\left(\frac{\beta}{\alpha}C_A\right)^b \cdots = k\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^b \cdots C_A^{a+b+\cdots}$$

o

$$-\frac{dC_A}{dt} = k'C_A{}^n \tag{3-32}$$

integrando para n $\neq$ 1, da:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = k'(n-1)t$$

Definiendo el período medio de reacción, $t_{1/2}$, como el tiempo necesario para que la concentración de los reactantes descienda a la mitad de su valor inicial, resulta

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{k'(n-1)}C_{A0}^{1-n} \tag{3-33}$$

Esta expresión muestra que la representación de log $t_{1/2}$ frente a log C_{A0} dará una recta de pendiente 1 − n, como se indica en la Fig. 3-6.

El método del período medio necesita que se efectúen una serie de experiencias, cada una a concentración inicial diferente, y muestra que la conversión fraccional en un tiempo dado se eleva al aumentar la concentración para órdenes mayores que la unidad, disminuye al aumentar la concentración para órdenes menores que la unidad, y es independiente de la concentración inicial para reacciones de primer orden.

Se pueden emplear numerosas variantes de este procedimiento. Por ejemplo, si todos los componentes presentes están en exceso, excepto uno, por ejemplo el

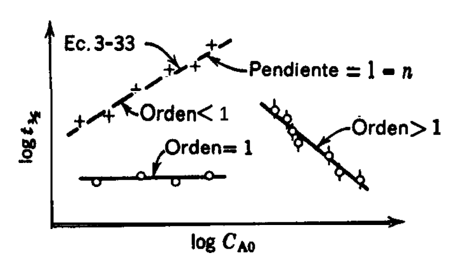


Fig. 3-6. Orden global de reacción a partir de una serie de experimentos de periodo medio; cada uno para diferente concentración inicial de reactante

A, se puede calcular el orden con respecto a ese componente A. En este caso la expresión general se reduce a:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k'' C_A^a$$

donde

$$k'' = k(C_{B0}^b \cdots) \qquad y \quad C_B = C_{B0}$$

Este método puede extenderse a cualquier período de tiempo $t_{1/m}$, pero no puede emplearse en aquellas reacciones en que resulta imposible mantener las relaciones estequiométricas, como por ejemplo en las reacciones autocatalíticas.

Reacciones irreversibles en paralelo. Consideremos el caso más sencillo en que A. se descompone o desaparece por dos mecanismos posibles, correspondiendo ambos a reacciones elementales :

$$A \xrightarrow{k_1} R$$

$$A \xrightarrow{k_2} S$$

Las ecuaciones cinéticas para los tres componentes son

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A \tag{3-34}$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A \tag{3-35}$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A \tag{3-36}$$

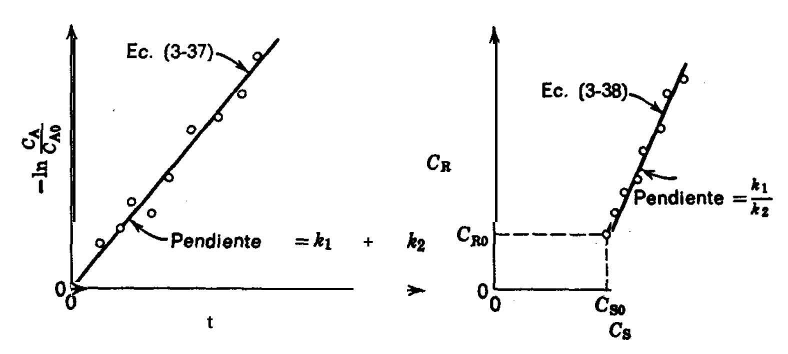


Fig. 3-7. Coeficientes cinéticos para dos reacciones competitivas elementales de primer orden, del tipo $A \begin{smallmatrix} \nearrow R \\ \searrow S \end{smallmatrix}$

Ésta es la primera vez que nos encontramos con reacciones múltiples. En general, para estas reacciones si se necesitan N ecuaciones estequiométricas para describir el proceso, es necesario conocer la variación de la concentración de N componentes de la reacción para describir la cinética. Así, en este sistema, si conocemos. solamente las variaciones de C_A, C_R o C_S no podemos calcular k_1 y k_2. *Al* menos hemos de conocer la variación de la concentración de dos componentes; entonces, a partir de la estequiometría podemos calcular la concentración del tercer componente, teniendo en cuenta que $C_A + C_R + C_S$ es constante.

Los valores de k se calculan empleando las tres ecuaciones cinéticas diferenciales. En primer lugar se integra la ec. (3-34) que es de primer orden, dando

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = (k_1 + k_2)t \tag{3-37}$$

Cuando se representa esta ecuación *como* en la Fig. 3-7, la pendiente es $k_1 + k_2$. Dividiendo la ec. (3-35) por la (3-36) tenemos:

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2}$$

que integrada da

$$\frac{C_R - C_{R0}}{C_S - C_{S0}} = \frac{k_1}{k_2} \tag{3-38}$$

Este resultado se indica también en la Fig. 3-7. Por consiguiente, la pendiente de la recta correspondiente a la representación de C_S frente a C_R da la relación k_1/k_2. Conociendo k_1/k_2 y $k_1 + k_2$ obtenemos los valores de k_1 y k_2. En la Fig. 3-8 se representan las curvas concentración-tiempo características de los tres componentes en un reactor discontinuo cuando $C_{R0} = C_{S0} = 0$ y $k_1 > k_2$.

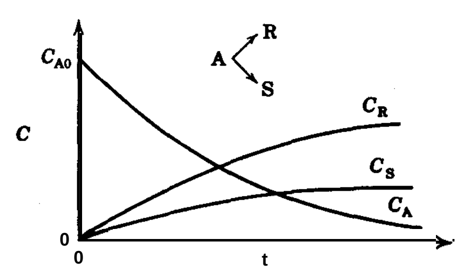


Fig. 3-8. Curvas características concentración-tiempo para reacciones competitivas

En el Capítulo 7 se estudian con mas detalles las reacciones en paralelo.

Reacciones homogéneas catalizadas. Supongamos que la velocidad 'de reacción para un sistema homogéneo **catalizado** es igual a la suma de las velocidades de ambas reacciones: la no catalizada y la catalizada

$$A \xrightarrow{k_1} R$$

$$A + C \xrightarrow{k_2} R + C$$

cuyas velocidades de reacción son

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_1 = k_1 C_A$$

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_2 = k_2 C_A C_C$$

Esto quiere decir que la reacción transcurrirá **también** sin la presencia de catalizador y que la velocidad de la reacción catalizada es directamente proporcional a la concentración del catalizador. La velocidad global de desaparición del componente A será:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A C_C = (k_1 + k_2 C_C) C_A \qquad (3\text{-}39)$$

Integrando, teniendo en cuenta que la concentración del catalizador permanece constante, resulta:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -\ln (1 - X_A) = (k_1 + k_2 C_C) t = k_{\text{observado}} t \qquad (3\text{-}40)$$

Kobs = K1 + K2 Cc

Podemos calcular k_1 y k_2 haciendo una serie de experiencias con diferentes concentraciones de catalizador, representando el valor de k observado frente a la concentración del catalizador, como se indica en la Fig. 3-9. La pendiente de esta representación es k_2 y la ordenada en el origen k_1.

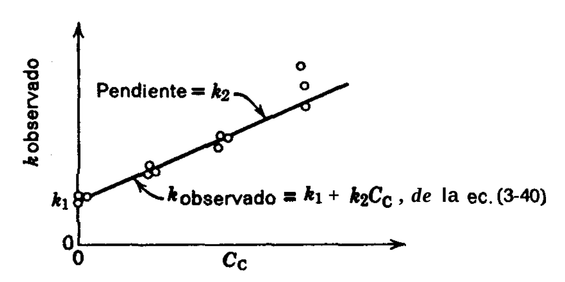


Fig. 3-9. Coeficientes cinéticos para una reacción homogénea catalizada a partir de una serie de experiencias con concentraciones diferentes de catalizador

Reacciones autocatalíticas. Se denomina reacción autocatalítica aquella en la que uno de los productos actúa como catalizador. La reacción más sencilla es

$$A + R \rightarrow R + R \tag{3-41a}$$

para la cual la ecuación cinética es:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_AC_R \tag{3-41b}$$

Como la suma de los moles de A y R permanece constante a medida que A va desapareciendo, podemos escribir para cualquier instante:

$$C_0 = C_A + C_R = C_{A0} + C_{R0} = \text{constante}$$

Por consiguiente, la ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A(C_0 - C_A)$$

Efectuando operaciones y descomponiendo en fracciones parciales, resulta:

$$-\frac{dC_A}{C_A(C_0 - C_A)} = -\frac{1}{C_0}\left(\frac{dC_A}{C_A} + \frac{dC_A}{C_0 - C_A}\right) = k\,dt$$

que integrada da:

$$\ln \frac{C_{A0}(C_0 - C_A)}{C_A(C_0 - C_{A0})} = \ln \frac{C_R/C_{R0}}{C_A/C_{A0}} = C_0kt = (C_{A0} + C_{R0})kt \qquad (3\text{-}42)$$

En función de la relación inicial de reactante, $M = C_{R0}/C_{A0}$, y de la conversión **fraccional** de A, la expresión anterior puede escribirse como:

$$\ln \frac{M + X_A}{\text{iu}(1 - X_A)} = C_{A0}(M + 1)kt = (C_{A0} + C_{R0})kt \qquad (3\text{-}43)$$

En una reacción autocatalítica ha de existir inicialmente algo de producto R para que transcurra la reacción. Empezando con una **concentración** pequeña de R, vemos cualitativamente que la velocidad aumentará a medida que se vaya formando R. En el otro extremo, cuando ha desaparecido **prácticamente** todo el componente A, la velocidad ha de tender a cero. Este comportamiento se indica en la Fig. 3-10, la cual muestra que la velocidad varía a lo largo de una parabola cuyo máximo corresponde a concentraciones iguales de A y de R.

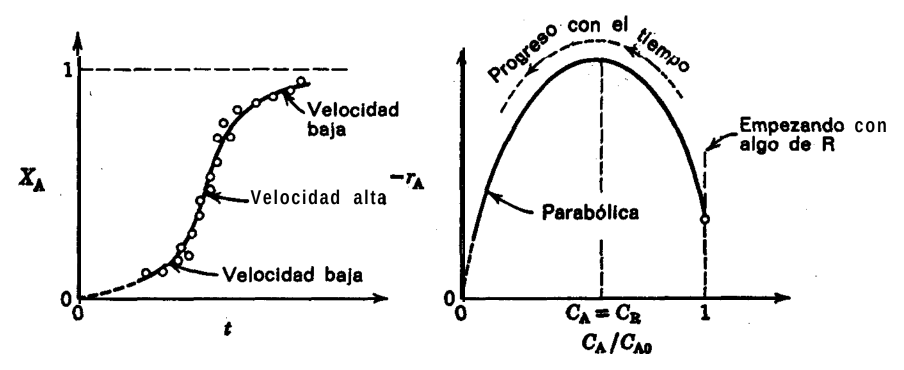


Fig. 3-10. Curvas conversión-tiempo y concentración-velocidad pare reacciones autocatalíticas de la ec. (3-41). Esta forma ea característica de este tipo de reacciones

Para saber si una reacción es autocatalitica se representan las coordenadas de tiempo y concentración correspondientes a las ecs. (3-42) o **(3-43),** como se indica en la Fig. 3-11, y se observa si resulta una recta que pasa por el origen. En el **Capítulo** 6 se estudian con más detalle las reacciones **autocatalíticas.**

Reacciones irreversibles en **serie.** Consideremos, en primer lugar, una reacción monomolecular consecutiva de primer orden, tal como

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$$

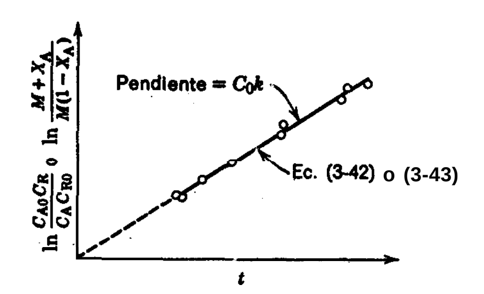


Fig. 3-11. Ensayo de la reacción autocatalitica de la Ec. 3-41

cuyas ecuaciones cinéticas para los tres componentes son:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1C_A \tag{3-44}$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1C_A - k_2C_R \tag{3-45}$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2C_R \tag{3-46}$$

Partamos de una concentración inicial de A igual a C_{A0} sin estar presentes R ni S y veamos cómo varían las concentraciones de los componentes con el tiempo. Por integración de la ec. (3-44) calculamos que la concentración de A es

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k_1t \quad \text{o} \quad C_A = C_{A0}e^{-k_1t} \tag{3-47}$$

Para calcular la variación de la concentración de R, sustituimos la concentración de A, dada por la ec. (3-47), en la ec. (3-45) que rige la velocidad de cambio de R, resultando :

$$\frac{dC_R}{dt} + k_2C_R = k_1C_{A0}e^{-k_1t} \tag{3-48}$$

que es una ecuación diferencial lineal de primer orden de la forma:

$$\frac{dy}{dx} + Py = Q$$

Multiplicando esta expresión por el factor de integración $e^{\int P\,dx}$ la solución es:

$$ye^{\int P\,dx} = \int Qe^{\int P\,dx}\,dx + \text{constante}$$

Aplicando este método general de integración a la ec. (3-48), encontramos que el factor de integración es $e^{k_2 t}$. La constante de integración resulta $-k_1 C_{A0}/(k_2 - k_1)$ calculada a partir de la condición inicial $C_{R0} = 0$ para $t = 0$, y la expresión final para la variación de la concentración de R es:

$$C_R = C_{A0}k_1\left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2}\right) \tag{3-49}$$

Teniendo en cuenta que no hay variación en el número total de moles, la estequiometría de la reacción relaciona las concentraciones de los reactantes por:

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S$$

que, con las ecs. (3-47) y (3-49), da:

$$C_S = C_{A0}\left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2}\,e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}\,e^{-k_2 t}\right) \tag{3-50}$$

De este modo calculamos cómo varían con el tiempo las concentraciones de A, R y S.

Ahora bien, si k_2 es mucho mayor que k_1, la ec. (3-50) se reduce a:

$$C_S = C_{A0}(1 - e^{-k_1 t})$$

En otras palabras, la velocidad está regida por k_1, es decir por la primera de las dos etapas comprendidas en la reacción.

Si k_1 es mucho mayor que k_2, entonces:

$$C_S = C_{A0}(1 - e^{-k_2 t})$$

que es una reacción de primer orden regida por k_2, la más lenta de las dos etapas de la reacción. Por consiguiente, en las reacciones en serie la etapa más lenta es la que tiene mayor influencia sobre la velocidad global de reacción.

Como era de esperar, los valores de k_1 y k_2 regirán también el valor de la concentración máxima de R y el momento en que ésta se alcanza. Este valor puede

calcularse diferenciando la ec. (3-49) y haciendo $dC_R/dt = 0$. El instante en que R alcanza la concentración máxima es

$$t_{max} = \frac{1}{k_{media\ log}} = \frac{\ln (k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \tag{3-51}$$

La concentración máxima de R se calcula combinando las ecs. (3-49) y (3-51) para dar:

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2 - k_1)} \tag{3-52}$$

En la Fig. 3-12 se representan las características generales de las curvas concentración-tiempo de los tres componentes: A disminuye exponencialmente, R aumenta hasta un máximo y después disminuye, y S aumenta continuamente (la mayor velocidad de aumento de S ocurre cuando R es máximo).

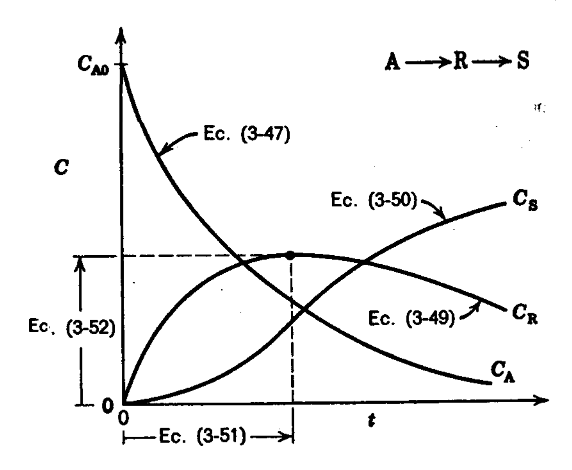


Fig. 3-12. Curvas caractaristicas concentración-tiempo para reacciones consecutivas de primer orden

En el Capítulo 7 se estudian con más detalle las reacciones en serie. Concretamente, la Fig. 7-7 muestra como la abscisa y la ordenada del máximo, $C_{R,\ máx}$, están relacionadas con k_1/k_2, y pueden emplearse para calcular k_1 y k_2.

La siguiente secuencia nos ayudará en el estudio de la cinética de reacciones en serie, para las que no se conoce el orden de cada etapa:

1. Primero se determina si la reacción puede considerarse irreversible, observando si quedan reactantes o productos intermedios en la mezcla después de un período suficientemente largo.

2. **Después,** si la reacción es irreversible, se determina la curva concentración-tiempo para los reactantes. Esto nos dará el orden de la reacción y el coeficiente cinético para la primera etapa.

3. Se determina cómo varía la concentración máxima de producto intermedio al variar la concentración del reactante. Por ejemplo, si la primera etapa es de primer orden y $C_{R, máx}/C_{A0}$ es independiente de C_{A0}, la segunda etapa de la serie es también de primer orden. Ahora bien, si $C_{R, máx}/C_{A0}$ disminuye al aumentar C_{A0} la desaparición de R será más rápida que su formación. Por tanto, la segunda etapa, o de desaparición, es más sensible a la variación de la concentración y en consecuencia resulta de un orden mayor que el de la primera etapa. Análogamente, si $C_{R, máx}/C_A$ aumenta con C_{A0}, la segunda es de orden inferior al de la primera.

Para reacciones reversibles de orden distinto a la unidad el análisis será más difícil.

Para una cadena más larga de reacciones, tal como:

$$A \rightarrow R \rightarrow S \rightarrow T \rightarrow U$$

el tratamiento es similar, aunque más laborioso que para la reacción de dos etapas que acabamos de considerar. La Fig. 3-13 es una representación característica de las curvas concentración-tiempo para este caso. También aquí, al igual que con las reacciones en paralelo, pueden ser más útiles los reactores de flujo que los discontinuos en el estudio de estas reacciones múltiples.

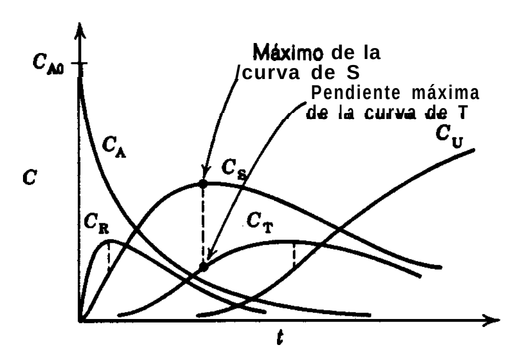


Fig. 3-13. Curvas concentración-tiempo para una cadena de reacciones sucesivas de primer orden

Reacciones reversibles de primer orden. Aunque una reacción nunca transcurre hasta conversión completa, podemos considerar que muchas reacciones son practicamente irreversibles, debido al elevado valor de la constante de equilibrio. Estos casos son los que hemos estudiado anteriormente y vamos ahora a considerar las reacciones para las cuales no puede suponerse conversión completa.

El caso más sencillo es el de la reacción monomolecular reversible

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R, \qquad K_C = K = \text{constante de equilibrio} \tag{3-53a}$$

Si la reacción se inicia con una relación de concentraciones $M = C_{R0}/C_{A0}$, la ecuación cinética será:

$$\frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = C_{A0}\frac{dX_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$
$$= k_1(C_{A0} - C_{A0}X_A) - k_2(C_{A0}M + C_{A0}X_A) \tag{3-536}$$

Ahora bien, como en el equilibrio $dC_A/dt = 0$, de la ec. (3-53) calculamos la conversión fracciona1 de A en condiciones de equilibrio, a partir de

$$K_C = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} = \frac{M + X_{Ae}}{1 - X_{Ae}}$$

y la constante de equilibrio es:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2}$$

Combinando las tres ecuaciones anteriores obtenemos la ecuación cinética en función de la conversión de equilibrio:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{k_1(M + 1)}{M + X_{Ae}}(X_{Ae} - X_A)$$

Si medimos la conversión en función de X_{Ae} puede considerarse como una reacción irreversible de pseudo primer orden, que una vez integrada da:

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = -\ln\frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = \frac{M + 1}{M + X_{Ae}}k_1 t \tag{3-54}$$

La representación de $-\ln(1 - X_A/X_{Ae})$ frente a t, como se indica en la Fig. 3-14, da una recta.

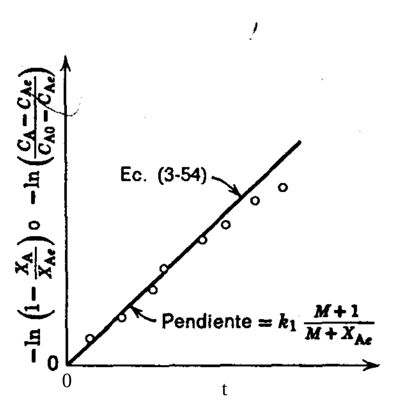


Fig. 3-14. Ensayo para reacciones reversibles de tipo monomolecular, ec. (3-46)

La semejanza entre las ecuaciones correspondientes a las reacciones reversibles e irreversibles de primer orden, puede observarse comparando las ecs. (3-12) y *(3-54).* o las Figs. 3-2 y 3-14. Las reacciones reversibles pueden considerarse como irreversibles si la concentración se mide en $(C_A - C_{Ae})$, es decir, la concentración en exceso sobre la de equilibrio. La conversión se mide entonces como una fracción del valor máximo alcanzable o conversión de equilibrio. En consecuencia, podemos observar que la reacción irreversible es un caso especial de la reversible en el que $C_{Ae} = 0$ o $X_{Ae} = 1$, o bien $K_C = \infty$.

Reacciones reversibles de segundo orden. Para las reacciones bimoleculares de segundo orden

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R + S \tag{3-55a}$$

$$2A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R + S \tag{3-55b}$$

$$2A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2R \tag{3-55c}$$

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2R \tag{3-55d}$$

con las restricciones de $C_{A0} = C_{B0}$ y $C_{R0} = C_{S0} = 0$, las ecuaciones cinéticas integradas son idénticas y vienen dadas por:

$$\ln \frac{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1)X_A}{X_{Ae} - X_A} = 2k_1\left(\frac{1}{X_{Ae}} - 1\right)C_{A0}t \tag{3-56}$$

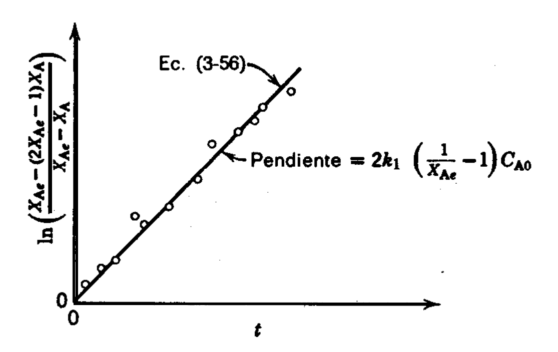


Fig. 3-15. Ensayo para reacciones reversibles bimoleculares, ec. (3-55)

Por consiguiente, puede emplearse una representación como la de la Fig. 3-15 para ensayar estas cinéticas.

Reacciones reversibles en general. La integración de las ecuaciones cinéticas para reacciones reversibles, con órdenes diferentes a uno y a dos, resulta difícil; por ejemplo, si las ecs. (3-54) o (3-56) no se ajustan a los datos, la búsqueda de su ecuación cinética se efectúa mejor por el método diferencial!

Reacciones en las que cambia el orden. En la búsqueda de una ecuación cinética podemos encontrarnos con que los datos se ajustan bien a un orden de reacción para concentraciones elevadas, y a otro orden de reacción para concentraciones. bajas. Vamos a estudiar algunas formas de ecuaciones cinéticas que pueden ajustarse a este tipo de datos.

Cambio de orden bajo a orden alto cuando desciende la concentración de reactante. Consideremos la reacción

$$A \rightarrow R \qquad \text{con} \quad -r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A} \tag{3-57}$$

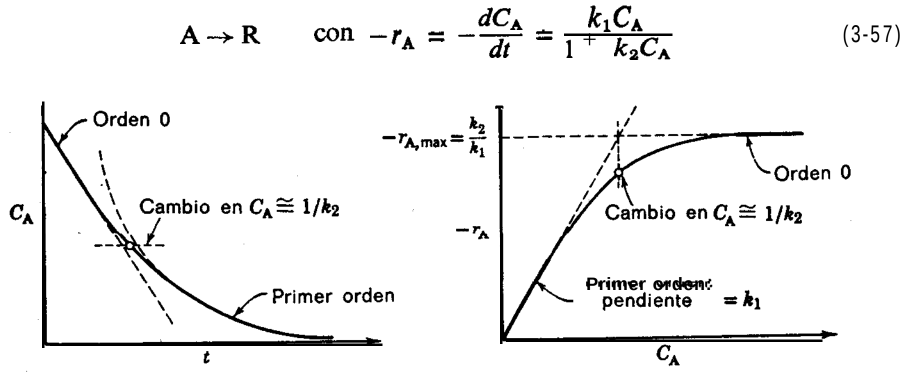


Fig. 3-16. Comportamiento de una reacción que se ajusta a la ec. (3-57)

A partir de esta ecuación cinética observamos que:
Para valores altos de C_A — la reacción es de orden cero con coeficiente cinético
($k_2C_A \gg 1$) k_1/k_2
Para valores bajos de C_A — la reacción es de primer orden con coeficiente cinético k_1
($k_2C_A \ll 1$)
En la Fig. 3-16 se representa este comportamiento.

Para aplicar el método integral separamos variables e integramos la ec. (3-57), resultando :

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} + k_2(C_{A0} - C_A) = k_1 t \qquad (3\text{-}58\ a)$$

$$\frac{\ln (C_{A0}/C_A)}{C_{A0} - C_A} = -k_2 + \frac{k_1 t}{C_{A0} - C_A} \qquad (3\text{-}58\ b)$$

En la Fig. 3-17 se muestra un ensayo de esta forma cinética.

Por un, razonamiento análogo al anterior podemos demostrar que la forma cinética general :

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A^m}{1 + k_2 C_A^n} \qquad (3\text{-}59)$$

cambia del orden $m - n$, para concentraciones altas, al orden m para concentraciones bajas, y tiene lugar la transición cuando $k_2C_A^n \cong 1$. Por consiguiente, este tipo de ecuación puede utilizarse para ajustar los datos a dos órdenes cualesquiera. Otra forma que puede dar cuenta de este cambio es:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A^m}{(1 + k_2 C_A)^n} \qquad (3\text{-}60)$$

Los estudios de mecanismos pueden sugerir la forma que ha de emplearse.

La forma cinética de la ec. (3-57) y alguna de sus generalizaciones puede representar un amplio número de diferentes tipos de reacciones. Por ejemplo, en los sistemas homogéneos se utiliza esta forma para las reacciones catalizadas por enzimas, que viene sugerida por el estudio de mecanismos (véase el mecanismo de Michaelis-Menteen en el Capítulo 2 y en el problema 2-17). También se utiliza para representar la cinética de reacciones catalizadas por superficies.

En los estudios de mecanismos aparece esta forma de ecuación cuando se observa que la etapa controlante de la velocidad de reacción implica la asociación

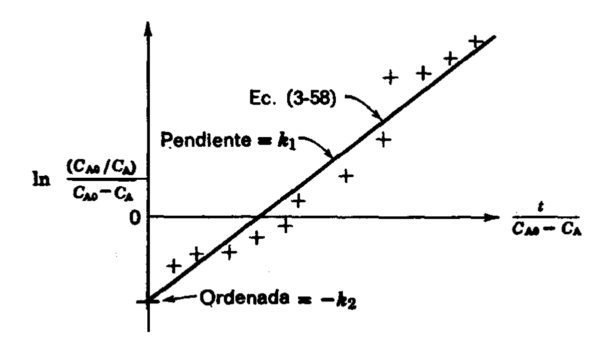


Fig. 3-17. Ensayo de la ecuación cinética (Ec. 3-57) por análisis integral

de reactante con alguna sustancia, que se encuentre en cantidades limitadas pero fijas, por ejemplo, la asociación del reactante con una enzima para formar un complejo, o la asociación de un reactante gaseoso con un centro activo de la superficie del catalizador.

Cambio de orden alto a orden bajo cuando desciende la concentración. Este comportamiento ha de tenerse en cuenta al considerar dos caminos de reacción competitivos de órdenes diferentes. Como ejemplo, consideremos las descomposiciones de orden cero y de orden uno

$$A \rightarrow R \tag{3-61a}$$

$$\text{Camino 1:} \quad (-r_A)_1 = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_1 = k_1$$

$$\text{Camino 2:} \quad (-r_A)_2 = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_2 = k_2 C_A$$

La desaparición global de A es la suma de las dos velocidades individuales, o sea

$$(-r_A)_{\text{global}} = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{\text{global}} = k_1 + k_2 C_A \tag{3-61b}$$

A concentraciones bajas la cinética esta regida por el término de orden mas bajo, cumpliéndose la condición contraria para concentraciones altas; en consecuencia, la reacción se aproxima a la cinética de orden cero para concentraciones bajas y a la cinética de primer orden para concentraciones altas. En la Fig. 3-18 se representa este comportamiento.

El método más sencillo para ensayar esta forma de ecuación cinética es ajustarla por el método integral para primer orden y después para orden cero, del

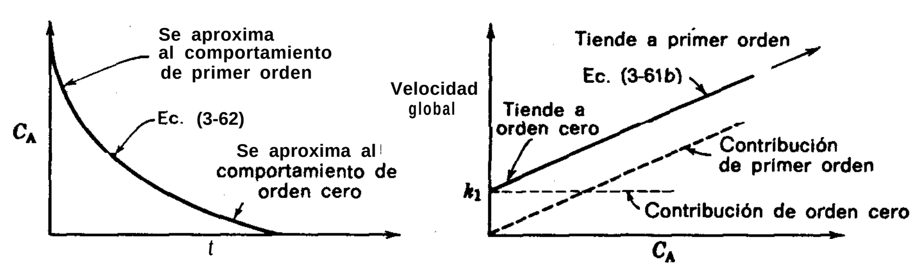


Fig. 3-16. Comportamiento de un sistema reaccionante que se ajusta a la ec. (3-61)

mismo modo que para obtener los coeficientes k_2 y k_1. Seguidamente se comprueba la ecuación completa ensayando gráficamente la forma integrada de la ec. (3-61*b*), que es:

$$-\ln\left(\frac{k_1 + k_2C_{A0}}{k_1 + k_2C_A}\right) = k_2t \tag{3-62}$$

Este método de análisis puede extenderse a otros órdenes de reacción.

Método diferencial de análisis de datos

En el método diferencial se emplea directamente la ecuación diferencial a ensayar: se evalúan todos los términos de la ecuación, incluida la derivada dC_i/dt, y se ensaya la bondad del ajuste de la ecuación con los datos experimentales.

El programa experimental se puede planificar para evaluar la ecuación cinética completa, o bien para evaluar separadamente las diferentes partes de la ecuación cinética, que posteriormente se combinan para obtener la ecuación cinética completa. A continuación se esbozan estos dos procedimientos.

Análisis de la ecuación cinética completa. El análisis de la ecuación cinética completa por el método diferencial puede resumirse en las etapas siguientes:

1. Se supone un mecanismo y a partir de él se obtiene la ecuación cinética, que, como en el método integral, ha de tener una de estas formas:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(k, C) \tag{3-5}$$

o bien

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kf(C) \tag{3-6}$$

Si es de la segunda forma se continúa con la etapa 2; si es de la primera, véanse las consideraciones hechas a continuación de la etapa 6.

2. A partir de las experiencias se obtienen los datos concentración-tiempo y se representan gráficamente.

3. Se traza la curva continua ajustada a los puntos representados.

4. Se determinan las pendientes de esta curva para distintos valores de la concentración tomados a intervalos regulares. Estas pendientes, dC_A/dt, son las velocidades de reacción para las concentraciones consideradas.

5. Se evalua $f(C)$ para cada concentración.

6. Se representa $-(dC_A/dt)$ frente a $f(C)$. Si se obtiene una recta que pasa por el origen la ecuación cinética está de acuerdo con los datos; en caso contrario ha de ensayarse otra ecuación cinética. En la Fig. 3-19 se representa este procedimiento.

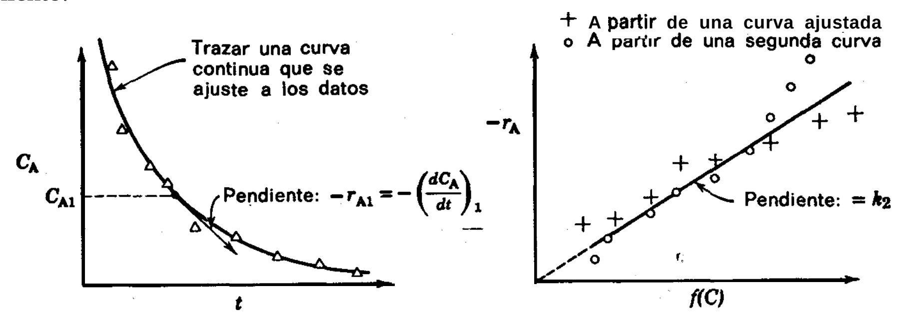


Fig. 319. Procedimiento para ensayar una ecuación cinética del tipo $-r_A = kf(C)$ por el método diferencial de análisis

Las operaciones más significativas de este procedimiento son las etapas 3 y 4, ya que un pequeño error en el trazado de la curva originará un gran error en las pendientes calculadas. Por consiguiente, se aconseja que la representación de los datos de C_A frente a t se haga a una escala suficientemente grande, que el trazado de las curvas se efectúe a mano alzada ajustándose cuidadosamente a los datos, y que se trace independientemente por distintas personas promediando las pendientes resultantes.

Si la ecuación cinética que se ha de ensayar o ajustar es de la forma de la ec. (3-5) el análisis suele ser mucho más complejo; se necesita un ajuste de las constantes por tanteo, o un análisis no lineal por mínimos cuadrados. En este caso es preferible utilizar el método de análisis parcial de la ecuación cinética como se indica en la sección siguiente.

Sin embargo, con ciertas ecuaciones muy sencillas, el empleo de un tratamiento matemático puede llevar a una expresión adecuada para el ensayo gráfico. Como ejemplos consideremos la ecuación cinética :

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A} \qquad (3\text{-}57)$$

que ya hemos estudiado por el método integral de análisis. Por el método diferencial podemos obtener $-r_A$ frente a C_A empleando las etapas 1 a 4 indicadas anteriormente, pero no podemos pasar a las etapas 5 y 6; en consecuencia, para obtener una expresión más útil operamos con la ec. (3-5), como ya hemos indicado. Así, escribiendo la recíproca de la ec. (3-57) tenemos:

$$\frac{1}{(-r_A)} = \frac{1}{k_1 C_A} + \frac{k_2}{k_1} \tag{3-63}$$

y representando $1/(-r_A)$ frente a $1/C_A$ se obtiene una recta, como se indica en la Fig. 3-20.

Por otra parte, empleando un tratamiento matemático diferente (multiplicando la ec. (3-63) por $k_1(-r_A)/k_2$) obtenemos otra forma que también resulta adecuada para el ensayo:

$$(-r_A) = \frac{k_1}{k_2} - \frac{1}{k_2}\left[\frac{(-r_A)}{C_A}\right] \tag{3-64}$$

La representación de $(-r_A)$ frente a $(-r_A)/C_A$ es lineal, como se indica en la Figura 3-20.

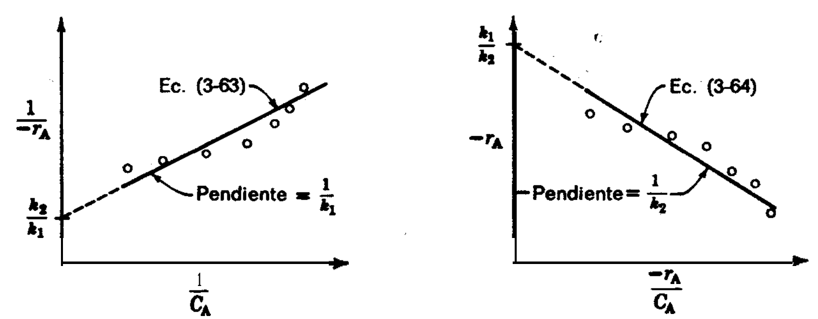


Fig. 3-20. Dos formas de ensayar la ecuación cinética. $-r_A = k_1C_A/(1 + k_2C_A)$ por análisis diferencial

Siempre que puedan efectuarse transformaciones en una ecuación cinética, que conduzcan a una representación lineal, nos encontramos ante un método sencillo para ensayar la ecuación.

Análisis Parcial de la ecuación @ética. Podemos evitar las dificultades anteriores en el ensayo de la ecuación cinética completa de la forma de la ec. (3-5), mediante una planificación acertada del programa experimental, de modo que obtengamos varias‘ partes de la ecuación cinética a partir de diferentes experimentos. Cuando no tenemos idea de cual será la ecuación cinética, resulta especialmente útil la solución parcial aproximada.

Como ejemplo consideremos la reacción no elemental

$$A \rightleftarrows R + S$$

Supongamos que partiendo de A o R y S tenemos al final una mezcla de los tres componentes. Hemos de esperar que los datos se ajusten a diversas ecuaciones cinéticas, tales como:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A{}^a - k_2 C_R{}^r C_S{}^s \tag{3-65a}$$

o bien:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1' C_A - k_2' C_R{}^2 C_S}{1 + k_3' C_S} \tag{3-66a}$$

¿Cómo comprobar esto ?

Podemos emplear el ***método de desmenuzamiento,*** en el que efectuamos experiencias cinéticas en ausencia de ciertos componentes de la reacción; se inician partiendo solamente del reactante A puro y se concluyen antes de que las concentraciones de R y S sean apreciables, con lo cual las ecuaciones cinéticas anteriores se simplifican para dar:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A{}^a \tag{3-653}$$

Y

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1' C_A \tag{3-66b}$$

que son mucho más fáciles de ajustar que la ecuación cinética completa. Análogamente, partiendo de R y S puros y terminando antes de que la concentración de A sea apreciable, tenemos que operar solamente con:

$$-\frac{dC_R}{dt} = k_2 C_R{}^r C_S{}^s \tag{3-65c}$$

y

$$-\frac{dC_R}{dt} = \frac{k_2' C_R{}^2 C_S}{1 + k_3' C_S} \tag{3-66c}$$

Un procedimiento análogo *es* el ***método de las velocidades iniciales.*** En este caso se hacen una serie de experiencias de C_A frente a t, para diferentes composiciones de la alimentación, y cada experiencia se extrapola hasta las condiciones iniciales para hallar la velocidad inicial de reacción.

Por ejemplo, para ensayar la ec. (3-65*b*) se parte de diferentes valores de C_{A0}, y el procedimiento a seguir se indica en la Fig. 3-21.

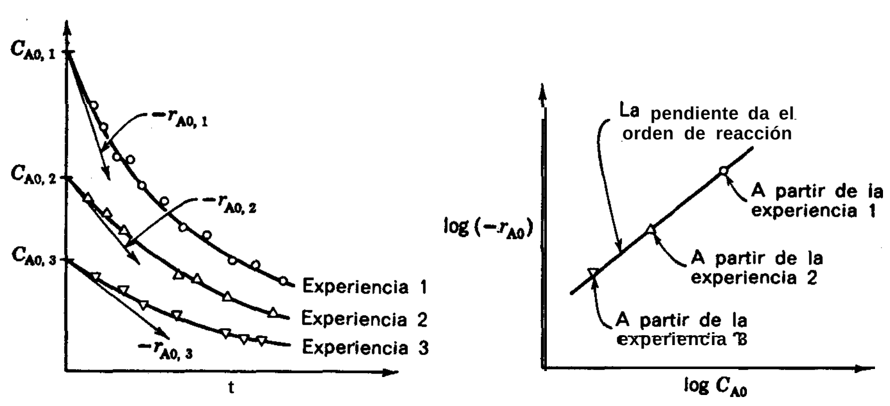


Fig. 3-21. Método de las velocidades iniciales empleado para ensayar una ecuación cinética de enésimo orden.

A veces, el orden de reacción obtenido para un tiempo de experiencia difiere del que se encuentra para la velocidad inicial. Esto constituye una indicación segura de que se trata de una cinética compleja en la que los productos influyen sobre la velocidad de tal modo que el efecto neto es un orden observado para el tiempo de experimentación que difiere del orden verdadero. Para evitar una interpretación incorrecta de los datos cinéticos se recomienda que se tomen tanto los datos concentración-tiempo como las velocidades iniciales, y se comparen los órdenes.

Otra técnica *es* el ***método de mínimos cuadrados*** que se utiliza especialmente para ensayar ecuaciones del tipo

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A{}^a C_B{}^b \cdots \tag{3-67}$$

donde han de determinarse *k, a, b, . . .* La técnica es la siguiente: tomando logaritmos en la ec. (3-67) resuíta:

$$\log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \log k + a \log C_A + b \log C_B + \cdots$$

que es de la forma

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \cdots.$$

Esta ecuación puede resolverse [véase Levenspiel y otros (1956)] para hallar los valores óptimos de $a_0 = \log k$; $a_1 = a$; $a_2 = b$, etc.

En el ***método de componentes*** en exceso se calculan independientemente cada uno de los órdenes de *a, b, . . .*, uno cada vez, en experimentos realizados en presencia de gran exceso de todos los componentes excepto el que se examina. Por ejemplo. si todos excepto A están en gran exceso,sus concentraciones serán constan-

tes y la ec. (3-67) se reduce a:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k(C_{B0}^b \cdots)C_A^a$$

que puede resolverse representando $-(dC_A/dt)$ frente a C_A en escala doble logarítmica.

Con cualquier problema determinado hemos de planificar cuidadosamente el programa experimental. Generalmente las claves y la información parcial obtenida en cualquier serie de experiencias nos orientan y sugieren la nueva línea de experimentación. No es necesario decir que después de determinar las diferentes partes de la ecuación cinética, y para comprobar las posibles interacciones, se ha de ensayar la ecuación cinética completa con los resultados de una experiencia cinética global, en la que estén presentes todas las sustancias y se varíe ampliamente el intervalo de concentraciones. Finalmente, la ecuación cinética ha de ser de una forma tal que sus coeficientes han de estar relacionados de tal modo que la velocidad tienda a cero cuando la composición se aproxime a la de equilibrio.

REACTOR DISCONTINUO DE VOLUMEN VARIABLE

La forma general de la ecuación cinética para el componente i en un sistema de volumen constante o variable es:

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{V}\frac{d(C_iV)}{dt} = \frac{1}{V}\frac{V\,dC_i + C_i\,dV}{dt}$$

o bien

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} + \frac{C_i}{V}\frac{dV}{dt} \qquad (3\text{-}68)$$

Por consiguiente, para calcular r_i se han de evaluar experimentalmente dos términos. Afortunadamente, para el sistema a volumen constante, el segundo termino se anula, quedando la expresión sencilla:

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \qquad (3\text{-}1)$$

En el reactor de volumen variable podemos evitar el empleo de la engorrosa expresión de dos términos (ec. 3-68), si empleamos como variable independiente la conversión fracciona1 en lugar de la concentración. Esta simplificación se efectúa

solamente si hacemos la restricción de que el volumen del sistema reaccionante varía linealmente con la conversión. es decir:

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \tag{3-69}$$

donde ε_A es la variación relativa del volumen del sistema (entre la no conversión y la conversión completa del reactante A) con la conversión del reactante A, es decir:

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} \tag{3-70}$$

Consideremos como ejemplo del empleo de ε_A, la reacción isotérmica en fase gaseosa :

$$A \rightarrow 4R$$

Partiendo del reactante puro A:

$$\varepsilon_A = \frac{4 - 1}{1} = 3$$

pero si al principio está presente un 50 % de inertes, cuando la conversión es completa, dos volúmenes de la mezcla reaccionante originan cinco volúmenes de la mezcla de productos; en este caso:

$$\varepsilon_A = \frac{5 - 2}{2} = 1{,}5$$

En consecuencia, vemos que ε_A tiene en cuenta tanto la estequiometría de la reacción como la posible presencia de inertes. Dado que:

$$N_A = N_{A0}(1 - X_A) \tag{3-71}$$

se deduce de esta ecuación y de la ec. (3-69) que:

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1 - X_A)}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} = C_{A0}\,\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$$

De donde

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \quad \text{o} \quad X_A = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A C_A/C_{A0}} \tag{3-72}$$

que es la relación entre la conversión y la concentración para un sistema de volumen (o densidad) variable que satisface la hipótesis lineal de la ec. (3-69).

Con estas relaciones la ec. (3-68), escrita para el reactante A, será:

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{V_0(1+\varepsilon_A X_A)}\frac{N_{A0}\,d(1-X_A)}{dt}$$

o bien

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1+\varepsilon_A X_A}\frac{dX_A}{dt} \qquad (3\text{-}73)$$

que es más fácil de manejar que la ec. (3-68). Obsérvese que cuando tenemos un sistema de densidad constante, ε_A es cero y la ec. (3-73) se reduce a la (3-1).

El siguiente desarrollo está basado en la hipótesis indicada por la ec. (3-69) de que el volumen del sistema varía linealmente con la conversión. Esta es una suposición restrictiva razonable que se cumple para todos los fines prácticos en las reacciones representadas por una expresión estequiométrica sencilla para condiciones isotérmicas a presión constante, o, a veces, adiabáticas a presión constante. Cuando no se cumple esta hipótesis hemos de emplear en la ec. (3-73) **la relación real** entre V y X_A 0 p y X_A, y para relacionar C_A con X_A emplearemos la ec. (3-72). Sm smbargo, el análisis será más difícil y, siempre que se pueda, han de evitarse estas condiciones en el estudio de la cinética de reacciones.

Método diferencial de análisis

El método diferencial de análisis de datos en reactores isotérmicos de volumen variable, es el mismo que para el caso de volumen constante, a excepción de que ha de sustituirse

$$\frac{dC_A}{dt} \quad \text{por} \quad \frac{dC_A}{dt} + C_A\frac{d\ln V}{dt} \qquad \textbf{0 mejor por} \qquad \frac{-C_{A0}}{1+\varepsilon_A X_A}\frac{dX_A}{dt}.$$

Método integral de análisis

El análisis integral de datos requiere la integración de la expresión cinética ensayada. La función resultante C frente a t, se compara desputs con los datos experimentales. Así, para el reactante A:

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = \frac{C_{A0}}{1+\varepsilon_A X_A}\frac{dX_A}{dt}$$

Por integración obtenemos:

$$C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(1+\varepsilon_A X_A)(-r_A)}=t \tag{3-74}$$

que es la expresión para los reactores discontinuos, en los que el volumen es función lineal de la conversión de la sustancia. Estudiamos a continuación formas cinéticas que pueden integrarse fácilmente; el número de estas formas es pequeño comparado con las de volumen constante.

Como el transcurso de la reacción está directamente relacionado con la variación de volumen por la ec. (3-69), las formas integradas se darán en función de la variación de volumen, cuando se crea conveniente.

Reacciones de orden cero. Para una reacción homogénea de orden cero la velocidad de cambio de cualquier reactante A es independiente de la concentración de las sustancias, o sea:

$$-r_A=-\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt}=\frac{C_{A0}}{1+\varepsilon_A X_A}\frac{dX_A}{dt}=k \tag{3-75}$$

Con las ecs. (3-74) y (3-69) obtenemos, por integración:

$$C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{1+\varepsilon_A X_A}=\frac{C_{A0}}{\varepsilon_A}\ln(1+\varepsilon_A X_A)=\frac{C_{A0}}{\varepsilon_A}\ln\frac{V}{V_0}=kt \tag{3-76}$$

Como se indica en la Fig. 3-22 el logaritmo del cociente de volúmenes frente al tiempo de una recta de pendiente $k\varepsilon_A/C_{A0}$.

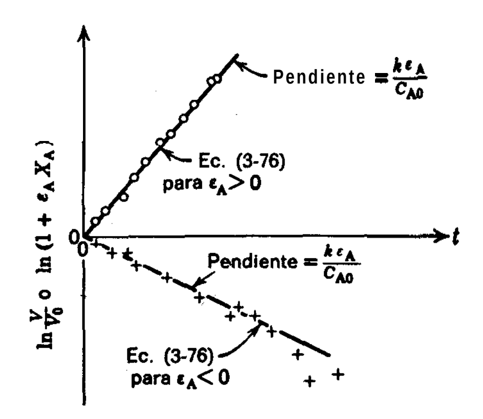


Fig. 3-22. Ensayo para una reacción homogénea de orden cero, según la Ec. (3-75), en un reactor a presión constante y volumen variable

Reacciones de primer orden. Para reacciones monomoleculares de primer orden la ecuación cinética para el reactante A es :

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = kC_A \tag{3-77}$$

Esta ecuación se transforma en unidades de conversión combinándola con las ecs. (3-72) y (3-73), resultando:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + \varepsilon_A X_A}\frac{dX_A}{dt} = \frac{kC_{A0}(1 - X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A} \tag{3-78}$$

Separando variables e integrando, obtenemos con la ec. (3-69):

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = -\ln(1 - X_A) = -\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0}\right) = kt \tag{3-79}$$

Una representación semilogarítmica de la ec. (3-79), como se indica en la Fig. 3-23, conduce a una recta de pendiente k.

Comparando este resultado con el que hemos encontrado para sistemas de volumen constante, vemos que la conversión fraccional de ambos en cualquier instante es la misma; sin embargo, la concentración de las sustancias no lo es.

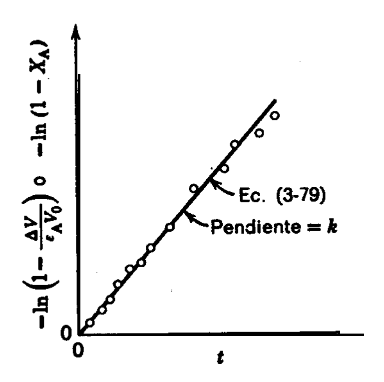


Fig. 3-23. Ensayo para una reacción de primer orden, Ec. 3-77, en un reactor de volumen variable, a presión constante.

Reacciones de segundo orden. Para una reacción bimolecular de segundo orden

$$2A \rightarrow \text{productos}$$

o bien

$$A + B \rightarrow \text{productos}, \qquad C_{A0} = C_{B0}$$

la velocidad de reacción de A viene dada por:

$$-r_A = kC_A^2 \tag{3-80}$$

Con las ecs. (3-72) y (3-73) en función de la conversión, tenemos:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + \varepsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2 \left(\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \right)^2 \tag{3-81}$$

Separando variables, descomponiendo en fracciones parciales, e integrando, resulta:

$$\int_0^{X_A} \frac{1 + \varepsilon_A X_A}{(1 - X_A)^2} dX_A = \frac{(1 + \varepsilon_A) X_A}{1 - X_A} + \varepsilon_A \ln (1 - X_A) = kC_{A0} t \tag{3-82}$$

Con la ec. (3-69) puede transformarse en una relación de V frente a t. En la Fig. 3-24 se indica cómo se ensayan estas cinéticas.

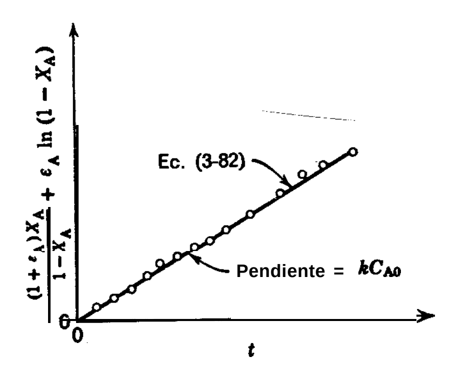


Fig. 3-24. Ensayo para la reacción de segundo orden de la Ec. (3-80), en un reactor a presión constante y volumen variable

Reacciones de orden *n*. Para una reacción de orden *n* del tipo:

$$-r_A = kC_A^n = kC_{A0}^n\left(\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}\right)^n \tag{3-83}$$

la ec. (3-74) será:

$$\int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^{n-1}}{(1 - X_A)^n} = C_{A0}^{n-1}kt \tag{3-84}$$

que no se puede integrar fácilmente. Para estas reacciones de orden *n*, hemos de integrar **gráficamente** la ec. (3-74) empleando la expresión cinética supuesta y comprobando **después** si la integral aumenta proporcionalmente con el tiempo de reacción.

TEMPERATURA Y VELOCIDAD DE REACCIÓN

Hasta ahora hemos estudiado el efecto de la concentración de los reactantes y de los productos sobre la velocidad de reacción a temperatura constante. Para. obtener la ecuación cinética completa necesitamos conocer también el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Consideremos ahora la ecuación **cinética característica** :

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = kf(C)$$

en la que el coeficiente cinético *k* (termino independiente de la concentración) está afectado por la temperatura, mientras que el término *f(C)*, dependiente de la concentración, generalmente no varía con la temperatura.

Para las reacciones elementales se predice teóricamente que el coeficiente **cinético** depende de la temperatura del modo siguiente:

1. Por la ecuación de Arrhenius:

$$k \propto e^{-E/RT}$$

2. Por la teoría de la colisión o por la teoría del estado de transición:

$$k \propto T^m e^{-E/RT}$$

En el Capítulo 2 hemos demostrado que la segunda expresión se transforma frecuentemente en la primera debido a que el termino exponencial es tan sensible a la temperatura que cualquier variación debida al **término** T^m queda completamente enmascarada.

Aun para las reacciones no elementales en las que los coeficientes cinéticos pueden ser el producto de los coeficientes de las reacciones elementales, se ha encontrado que estos coeficientes cinéticos compuestos varían con $e^{-E/RT}$.

Por consiguiente, después de calcular el efecto de la concentración sobre la velocidad de reacción, podemos estudiar la variación del coeficiente cinético con la temperatura por una relación del tipo de la de Arrhenius

$$k = k_0 e^{-E/RT} \tag{3-85}$$

que se determina representando $\ln k$ frente a $1/T$, como se muestra en la Fig. 3-25.

Finalmente, como indicamos en el Capítulo 2, una variación de E con la temperatura implica un cambio en el mecanismo de la reacción controlante. Como es posible que vaya acompañado de una variación en la dependencia de la concentración, también ha de examinarse esta posibilidad.

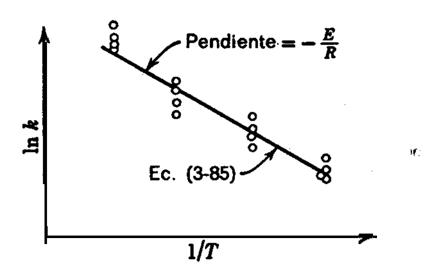


Fig. 3-25. Dependencia de la temperatura de una reacción de acuerdo con la ecuación de Arrhenius

Ejemplo 3-1. Exploración de la cinética a partir de los datos obtenidos en un reactor discontinuo

Bodenstein y Linde (1906) estudiaron la reacción:

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

y basándose en el análisis cuidadoso de los datos experimentales encontraron que la ecuación cinética se representaba correctamente por la expresión:

$$-r_{H_2} = -\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{k_1[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_2 + [HBr]/[Br_2]} \tag{3-86}$$

lo cual sugiere que se trata de una reacción no elemental. Este resultado fue explicado independientemente, y casi simultáneamente unos 13 años más tarde por Christiansen (1919), Herzfeld y Polany (1920), mediante un mecanismo de reacción en cadena.

Empleando parte de los datos de Bodenstein y Linde, veamos, como ejemplo, los distintos métodos que pueden emplearse para explorar la cinética de una reacción.

Datos. Elijamos como datos experimentales ocho series de experiencias concentración-tiempo, en cuatro de las cuales se han empleado concentraciones iguales de H_2 y Br_2. Al principio de todas las experiencias no habfa HBr presente. Las columnas 1 y 2 de la Tabla 3-1 muestran los datos de una de las cuatro series en que se han empleado concentraciones iguales de H_2 y Br,. La Tabla 3-2 muestra los datos de la velocidad inicial para las ocho series de experiencias. Esta información se empleará más adelante.

Tabla '91. Experiencias de concentración frente a tiempo

(1)[a] Tiempo, min	(2)[a] $[H_2] = [Br_2]$ mol/litro	(3)[b] $1/[H_2]$	(4)[c] $[H_2]^{-0,39}$	(5)[c] $[H_2]^{-0,39} - [H_2]_0^{-0,39}$
0	0,2250	4,444	1,789	0
20	0,1898	5,269	1,911	0,122
60	0,1323	7,559	2,200	0,411
90	0,1158	8,636	2,319	0,530
128	0,0967	10,34	2,486	0,697
180	0,0752	13,30	2,742	0,953
300	0,0478	20,92	3,275	1,486
420	0,0305	32.79	3,901	2,112

a Datos originales.
b Usados en la Fig. 3-26.
c Usados en la Fig. 3-31.

Tabla 3-2. Datos de velocidad inicial

(1) $[H_2]_0$	(2) $[Br_2]_0$	(3) $(-r_{H_2})10^3$
0,2250	0,2250	1,76
0,9000	0,9000	10,9
0,6750	0,6750	8,19
0,4500	0,4500	4,465
0,5637	0,2947	4,82
0,2881	0,1517	1,65
03103	0,5064	3,28
0,1552	0,2554	1,267

Investigación de una ecuación cinética sencilla por el método integral. En primer lugar vamos a ver si la cinética de esta reacción puede describirse por una ecuación cinética sencilla, para lo cual emplearemos el análisis integral. Con los datos de la columna 3 de la Tabla 3-1 construiremos la curva de la Fig. 3-26, que corresponde al ensayo de la ecuación cinética de segundo orden, y como estos datos no se distribuyen sobre una recta, no se trata de una reacción bintolecular elemental. En la Fig. 3-27 se muestra el ensayo para una ecuación cinética de primer orden, y como tampoco los datos se distribuyen sobre una recta, la reacción no ea de primer orden. Ensayos análogos de la linealidad con otras formas de ecuaciones cinéticas sencillas tampoco conducen a una representación recta.

Resultados del análisis integral. Cinéticamente la reacción no es elemental, ya que no puede representarse satisfactoriamente por ninguna de las ecuaciones cinéticas más sencillas.

Posibles líneas de investigación. Veamos si podemos ajustar la velocidad a una expresión de la forma

$$-r_{H_2} = k[H_2]^a[Br_2]^b \qquad \text{con } a + b = n \tag{3-87}$$

Para hacer esto podemos operar de uno de los modos siguientes: podemos emplear los datos de C frente a t de una serie de experiencias, o utilizar los datos de velocidad inicial de las ocho series de experiencias. Si la [HBr] influye sobre la velocidad de reacción, el primer procedimiento nos traerá complicaciones porque se forma HBr durante la reacción. Estas complicaciones se evitan si analizamos los datos de velocidad inicial. Vamos a seguir este último procedimiento ya que es menos probable que nos origine complicaciones.

Cálculo de los datos de velocidad inicial. Las velocidades iniciales de reacción se hallan representando los datos de C frente a t y calculando la pendiente para $t = 0$, tal como se indica en la Fig. 3-28 para las experiencias de la Tabla 3-1, o bien evaluando $\Delta C/\Delta t$ para los dos primeros puntos de una serie de experiencias cinéticas. Este segundo método ha'sido empleado por Bodenstein y Linde para obtener los datos de la Tabla 3-2.

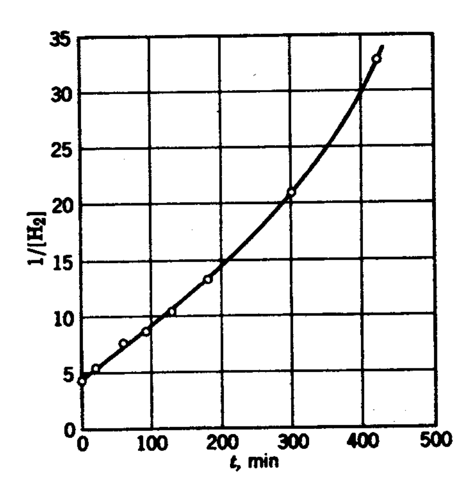
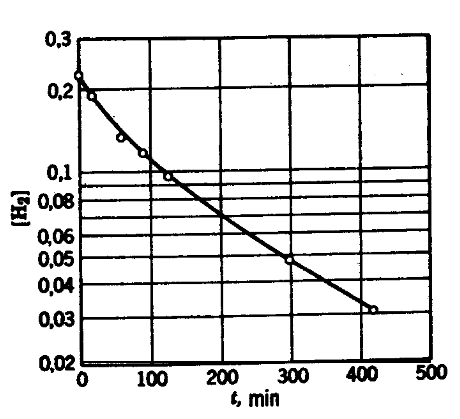



Fig. 3-26. Ensayo para la cinética de segundo orden por el método integral, de acuerdo oon la Fig. 3-4



Flg. 3-27. Ensayo para la cinética de primer orden por el método integral, de acuerdo con la Fig. 32

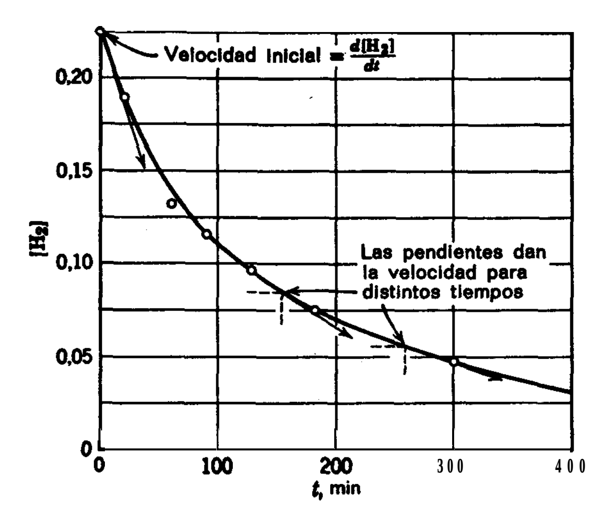


Fig. 3-28. Procedimiento gráfico para calcular la velocidad inicial de reacción

Orden global de reacción. Para concentraciones iguales de H_2 y Br, la ec. (3-87) se convierte en:

$$-r_{H_2} = k[H_2]^a[Br_2]^b = k[H_2]^{a+b} = k[H_2]^n$$

y tomando logaritmos resulta:

$$\log(-r_{H_2}) = \log k + n \log [H_2] \qquad (3\text{-}88)$$

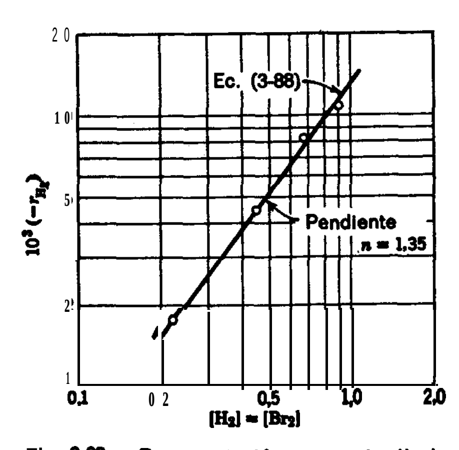


Fig. 3-29. Representación para el cálculo del orden global de reacción

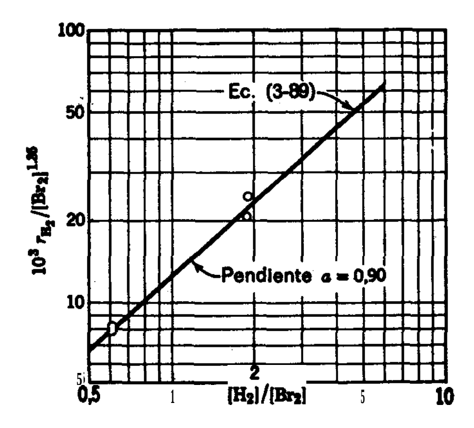


Fig. 3-30. Determinación del orden con respecto al hidrógeno conocido el orden global

De este modo, a partir de las cuatro primeras experiencias de la Tabla 3-2 podemos hallar el orden global de la reacción, como se indica en la Fig. 3-29, trazando la recta que mejor se ajuste a los puntos, encontrando que la pendiente es

$$n = a + b = 1{,}35$$

Orden de reacción con ***respecto*** a ***cada*** uno ***de*** los ***reactantes.*** Conociendo el orden global podemos calcular el orden con respecto a cada componente, efectuando las siguientes operaciones:

$$-r_{H_2} = k[H_2]^a[Br_2]^b = k[H_2]^a[Br_2]^{n-a} = k[Br_2]^n\left(\frac{[H_2]}{[Br_2]}\right)^a$$

Tomando logaritmos y empleando el valor de n calculado, resulta :

$$\log\frac{-r_{H_2}}{[Br_2]^{1,35}} = \log k + a\log\frac{[H_2]}{[Br_2]} \qquad (3\text{-}89)$$

En la Fig. 3-30 representamos esta ecuación. obteniendo para la pendiente el valor a = 0,90. Entonces, a partir de los datos de la velocidad inicial calculamos:

$$-r_{H_2} = k[H_2]^{0,90}[Br_2]^{0,45} \qquad (3\text{-}90)$$

Orden de reaccidn por el método de mínimos cuadrados. El método de mínimos cuadrados puede dar el orden de reacción con respecto a todos los componentes a la vez. Por tanto este procedimiento sustituye a los dos anteriores.

Tomando logaritmos en la ecuación cinética a ajustar, ec. (3-87), resulta:

$$\log(-r_{H_2}) = \log k + a\log[H_2] + b\log[Br_2]$$

que es de la forma

$$y = a_0 + ax_1 + bx_2$$

La mejor estimación de los coeficientes por el criterio de mínimos cuadrados da:

$$a = 0{,}93$$

$$b = 0{,}46$$

Por tanto la ecuación cinética resultante es:

$$-r_{H_2} = k[H_2]^{0,93}[Br_2]^{0,46} \qquad (3\text{-}91)$$

que concuerda con los resultados obtenidos por el ajuste gráfico.

Comparación entre el método de mínimos cuadrados y los procedimientos gráficos. La ventaja del método de mínimos cuadrados es que permite calcular de una vez los órdenes individuales de reacción por un método objetivo, que no está influenciado por las posibles apreciaciones del experimentador que realiza el ajuste gráfico. Aunque da los coeficientes que mejor se ajustan, este método no informa sobre la bondad del ajuste sin un análisis estadístico adicional. El método gráfico permite estimar en cada etapa la bondad del ajuste de la ecuación cinética a los datos.

Probablemente, el mejor procedimiento a seguir es emplear el método gráfico para saber si la forma de la ecuación seleccionada es satisfactoria, y en caso afirmativo, emplear el método de mínimos cuadrados para calcular los coeficientes. También se puede emplear sólo el método de mínimos cuadrados siempre que vaya seguido de un análisis estadístico.

Ensayo de la ecuación cinética con los datos de C frente a t. Hemos dicho que para asegurarnos de que una expresión cinética represente la reacción en todo el intervalo de concentraciones, se ha de ensayar con los. datos obtenidos en presencia de todos los componentes, variando ampliamente su composición. Aplicaremos este ensayo a la ec. (3-91) empleando los datos de la Tabla (3-1); podemos hacerlo por el método diferencial o por el integral.

1. En el ***método diferencial*** comprobamos directamente el ajuste de la ec. (3-91). Tomando logaritmos y teniendo en cuenta que $[H_2] = [Br_2]$. tenemos:

$$\log(-r_{H_2}) = \log k + (a+b)\log[H_2]$$
$$= \log k + 1{,}39 \log [H_2]$$

Por consiguiente, si la ec. (3-91) se ajusta en todo el intervalo de concentraciones, la representación de $\log(-r_{H_2})$ frente a $\log[H_2]$ debe dar una recta de pendiente 1,39. La velocidad de reacción para diversas condiciones se determina tomando las pendientes en la curva de C frente a t en varios puntos, como se muestra en la Fig. 3-28.

2. En el ***método integral*** primero hemos de calcular la integral de la ec. (3-91) y después ensayar el ajuste. Así. para $[H_2] = [Br_2]$,

$$-r_{H_2} = -\frac{d[H_2]}{dt} = k[H_2]^{1,39}$$

Separando variables e integrando obtenemos:

$$-\int_{[H_2]_0}^{[H_2]} \frac{d[H_2]}{[H_2]^{1,39}} = k\int_0^t dt$$

$$[H_2]^{-0,39} - [H_2]_0^{-0,39} = 0{,}39kt \qquad (3\text{-}92)$$

En consecuencia, si la ec. (3-91) es satisfactoria para todas las concentraciones, la representación de

$$([H_2]^{-0,39} - [H_2]_0^{-0,39}) \text{ frente a } t$$

debe dar una recta,

Ahora bien, ¿qué procedimiento debemos emplear? El análisis diferencial requiere tomar pendientes en la representación de C frente a t, y los errores e incertidumbres resultantes pueden enmascarar la posible desviación de la linealidad; por otra parte, el análisis diferencial es más lento que el integral, que aplica un procedimiento directo. Por consiguiente, emplearemos el análisis integral.

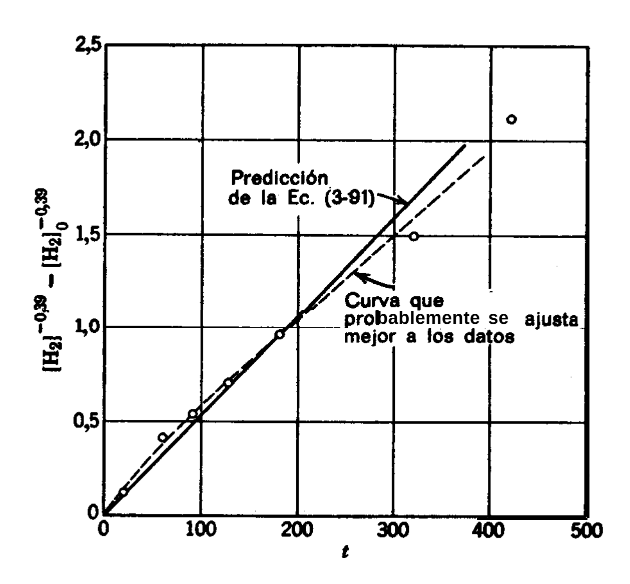


Fig. 3-31. Ensayo de la Ec. (3.91) para una serie de experiencias a distintos tiempos en las que los productos aparecen ya en cantidad significativa.

La Fig. 3-31 es una representación de la ec. (3-92) basada en los valores tabulados en las columnas 4 y 5 de la Tabla 3-2, y parece indicar que los puntos no se distribuyen sobre una recta. En realidad, algunas de las otras experiencias muestran esto más claramente. En consecuencia, aunque las velocidades iniciales (cuando no hay producto presente) se ajustan a la ec. (3-91), los datos experimentales para diferentes tiempos (cuando hay producto presente) probablemente no se ajustan a esa ecuación.

Observaciones finales. Hasta aquí podemos decir que la ecuación cinética está representada correctamente por la ecuación:

$$-r_{H_2} = k[H_2]^{0,93}[Br_2]^{0,46} \tag{3-91}$$

cuando no hay HBr presente. El hecho de que el orden cambie durante una experiencia sugiere que el producto de reacción HBr influye sobre la velocidad y ha de estar contenido en la ecuación cinetica, por lo que la ec. (3-91) sólo representa parcialmente los hechos, lo mismo que las ecs. (3-65*b*) y (3-66*b*) son representaciones parciales de las ecs. (3-65*a*) y (3-66*a*).

Como los órdenes de reacción predichos teóricamente son generalmente enteros o fracciones sencillas, como hemos visto en los problemas del Capítulo 2, es razonable suponer que la expresión cinética podria ser:

$$-r_{H_2} = k'[H_2][Br_2]^{0,5} \tag{3-93}$$

La diferencia en la bondad del ajuste proporcionado por las ecs. (3-91) y (3-93) es bastante pequeña y puede atribuirse a la desviación experimental.

En realidad, la ec. (3-93) es la representación Parcial correcta de la velocidad de reacción global, ec. (3-86), encontrada por Bodensteind y Linde; Por consiguiente, estamos bien encaminados en la resolución del problema.

INVESTIGACIÓN DE UNA ECUACIÓN CINÉTICA

En la búsqueda de una ecuación cinética y su mecanismo para que se ajuste a una. serie de datos experimentales hemos de responder a dos preguntas:

1. ¿Tenemos el mecanismo correcto y el tipo correspondiente de ecuación cinética?
2. Una vez que disponemos de la forma correcta de ecuación cinética, ¿tenemos los mejores valores de los coeficientes cinéticos de la ecuación?

A la segunda pregunta se responde sin gran dificultad, una vez decidida la forma de la ecuación. Para ello hemos de indicar lo que entendemos por el «valor óptimo» y luego calcular los coeficientes sobre la base de este criterio. Algunos de los criterios empleados corrientemente son :

1. Que sea mínima la suma de los cuadrados de las desviaciones de los puntos con respecto a la ecuación cinética. Éste es el criterio de mínimos cuadrados.
2. Que sea mínima la suma de los valores absolutos de las desviaciones.
3. Que sea mínima la desviación máxima.
4. El mejor ajuste gráfico visual.

La pregunta más difícil de responder no es la segunda sino la primera. Vamos a ver por qué: Recordando que cada tipo de ecuación cinética corresponde a una familia de curvas en una representación dada (parabólica, cúbica, exponencial, sencilla, etc.) lo primero que nos preguntamos es: «Dada una serie de puntos representados de cierta manera, ¿cuál de las diversas familias de curvas podría haber generado estos datos?,. La respuesta requiere una lógica sutil; sin embargo, merece la *pena* considerarla porque el razonamiento implicado muestra lo que se llama científicamente teoría verificada, correcta o verdadera.

Supongamos que tenemos un conjunto de datos y queremos comprobar si una de las familias de curvas (parábolas, hipérbolas, exponenciales, etc.) se ajusta a esos datos mejor que cualquier otra familia. Esta pregunta no puede responderse de modo sencillo; ni los métodos de alta matemática o de estadística pueden ayudarnos a decidir. La única excepción a esta conclusión se presenta cuando una de las familias comparadas es una recta; en este caso podemos decidir simplemente, y con relativa seguridad, si cualquier otra familia de curvas se ajusta a los datos mejor que la línea recta. Por lo tanto, para la familia de rectas tenemos una prueba esencialmente negativa que nos permite rechazar esa familia cuando hay evidencia suficiente en contra de ella, pero que nunca puede indicar sí el ajuste es superior a todos los demás. Como la familia de rectas puede representar un mecanismo propuesto con su velocidad, o de modo más general, cualquier explicación cien-

tífica, hipótesis, o teoría a ensayar, las consideraciones anteriores nos indican que todo lo que podemos hacer es rechazar hipótesis y teorías, pero nunca probar si son correctas o verdaderas. De modo que, cuando decimos que una teoría o hipótesis es correcta, lo que queremos decir es que la evidencia de los datos es insuficiente para rechazarla. Es natural que la aceptación de cualquier teoría o hipótesis sea sólo provisional y temporal.

En todas las ecuaciones cinéticas de este capítulo se ha operado para obtener formar lineales debido a la particularidad de las familias de rectas que permite ensayarlas y rechazarlas.

Se dispone de los tres métodos siguientes empleados corrientemente para experimentar la linealidad de una serie de puntos:

Cálculo de k a partir de datos individuales. Disponiendo de un mecanismo, los coeficientes cinéticos pueden encontrarse para cada punto experimental por el método integral o por el diferencial. Si no hay una tendencia marcada a la desviación respecto a la constancia de los valores de k, la ecuación cinética se considera satisfactoria y se determina k por el valor medio.

Los valores de k calculados por este método son las pendientes de las rectas de unión de los puntos con el origen. Para la misma magnitud de dispersióri sobre la gráfica, los valores de k calculados para los puntos proximos al origen (conversión baja) variarán ampliamente, mientras que los calculados para puntos alejados del origen muestran poca desviación (Fig. 3-32). Esta característica puede hacer difícil decidir si k es constante, y aun en este caso, cuál es su mejor valor medio.

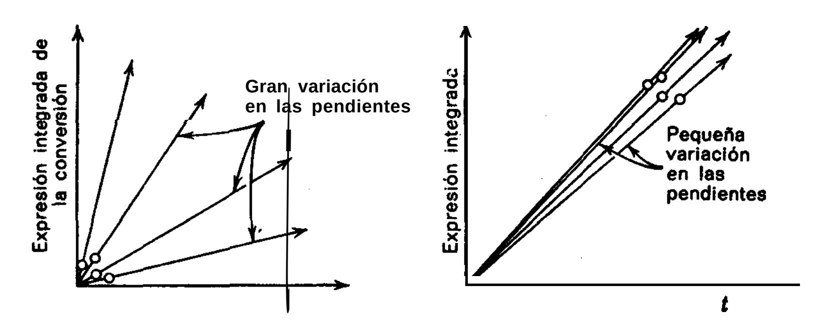


Fig. 3-32. Modo en que la situación de los puntos experimentales influyen sobra la dispersión de los valores calculados de k

Cálculo de k a partir de pares de puntos. Los valores de k pueden calcularse a partir de cada par sucesivo-de puntos experimentales. Sin embargo, para datos muy dispersos o para puntos muy próximos, este procedimiento dará valores de k

muy diferentes, a partir de los cuales el k medio será difícil de determinar. En efecto, si calculamos por este procedimiento el k medio para puntos situados a intervalos iguales sobre el eje x, el valor obtenido es igual ·al que resultaría de considerar solamente los dos puntos extremos, despreciando todos los puntos intermedios. Este hecho puede comprobarse fácilmente. La Fig. 3-33 ilustra este procedimiento, que no es recomendable para ensayos de linealidad délos datos o para calcular los valores medios de los coeficientes cinéticos.

Método gráfico. En realidad, en los métodos anteriores los valores de k pueden obtenerse sin representar gráficamente los datos. En el método gráfico se representan los datos y después se examinan las desviaciones respecto a la linealidad. La decisión de si una recta da un ajuste satisfactorio de los datos se hace usualmente de modo intuitivo. Cuando hay dudas hemos de tomar más datos, y en ocasiones (por ejemplo, cuando se comparan los polinomios de segundo grado

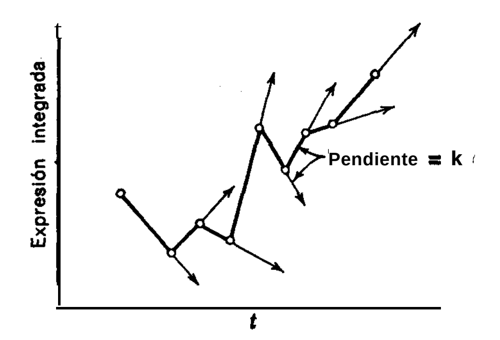


Fig. 3-33. Los valores de k calculados para puntos experimentales sucesivos pueden fluctuar mucho

con rectas o polinomios de grado n o $n - 1$) hemos de saber aplicar métodos estadísticos que nos ayuden a llegar a una decisión. El procedimiento gráfico es probablemente el más seguro, mejor fundamentado y de mejores resultados para apreciar el ajuste de los resultados a las ecuaciones cinéticas y debe aplicarse siempre que sea posible. Por todo ello lo destacamos aquí.

BIBLIOGRAFÍA

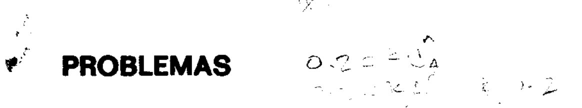
Frost A. A. y Pearson R. G., *Kinetics and Mechanism*, segunda edición, John Wiley and Sons, New York, 1961.

REFERENCIAS

Bodenstein M. y Lind S.C., *Z. physik. Chem.* (Leipzig), 57, 168 (1906).
Chrístiansen, J. A., *Kgl. Dansk Videnskab. Selskab Mat.-Fys. Mcdd.*. 1, 14 (1919).

Hellin, M.. y Jungers. J. C., *Bull. soc. chim.* France. 386 (1957).
Herzfeld, K. F., Z. *Elektrochem.*, **25**, 301 (1919): Aun. *Physik.*, *59*, 635 (1919).
Levenspiel, 0.. Weinstein, N. J., y Li. J. C. R., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, *324* (1956).
Polanyi. *M., Z. Elektrochem.*, *26*, 50 (1920).

PROBLEMAS



3-1. Calcúlese la velocidad de reacción cuando $C_A = 10$ **mol/litro,** si $-r_A = -dC_A/dt =$ **0,2 mol/litro·seg** cuando $C_A = 1$ **mol/litro.**
Nota: Se desconoce el orden de reacción.

3-2. Un líquido A se descompone de acuerdo con una cinética de primer orden, efectuándose la conversión del 50 % de A en 5 minutos. Calcúlese el tiempo adicional necesario para que la conversión sea del 75 %.

3-3. Repítase el problema 3-2 si la cinética es de segundo orden.

3-4. Se ha encontrado experimentalmente que en 10 minutos se convierte en producto el 75 % de un líquido reactante con un orden de reacción igual a 1/2. Calcúlese la cantidad convertida en media hora.

3-5. En una polimerización en fase gaseosa y a temperatura constante, desaparece el 20 % de monómero en 34 min, partiendo de la concentración inicial del monómero de 0.04 mol/litro y también de 0.8 mol/litro. Calcúlese la velocidad de desaparición del monómero.

3-6. En un reactor discontinuo, un reactante ($C_{A0} = 1$ **mol/litro**) alcanza la conversión del 80 % en 8 minutos, y se necesitan 18 minutos para que la conversión sea del 90 %. Dedúzcase una ecuación cinética que represente esta reacción.

3-7. Un hombre metódico todos los viernes por la noche va a una casa de juego con su sueldo semanal de 3.008 ptas. ; juega durante 2 horas a un juego de azar; después marcha a su casa y le da a su familia el sueldo menos 750 ptas. Su modo de jugar se puede predecir: Siempre apuesta cantidades proporcionales al dinero que tiene, y, por tanto, sus pérdidas también son predecibles. La «velocidad de pérdida» de dinero es proporcional al dinero que tiene. Esta semana recibió un aumento de sueldo y jug6 durante 3 horas, llegando a su casa con la misma cantidad con que llegaba antes del aumento. Calcúlese el valor de ese aumento.

3-8. Calcúlese el orden global de la reacción irreversible

$$2H_2 + 2NO \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

a partir de los siguientes datos a volumen constante, empleando cantidades equimoleculares de H_2 y de NO:

Presión total, mm Hg	200	240	280	320	326
Período medio, seg	265	186	115	104	67

3-9. En un reactor discontinuo se efectúa la reacción reversible de primer orden en fase líquida:

$$A \rightleftharpoons R, \qquad C_{A0} = 0{,}5 \text{ mol/litro}, \qquad C_{R0} = 0$$

Calcúlese la ecuación cinética de esta reacción, si en 8 minutos se alcanza una conversión del 33,3 % y la conversión de equilibrio es de 66,7 %.

3-10. Para la descomposición del etano a 620 °C, dedúzcase la expresión cinética a partir de los siguientes datos obtenidos a la presión atmosférica, empleando como unidades mol, litro y segundo. La velocidad de descomposición del etano puro ea 7,7 %/seg, pero cuando están presentes 85.26 % de inertes la velocidad de descomposición desciende a 2,9 %/seg.

3-11. La reacción en fase acuosa $A \rightarrow R + S$ transcurre de acuerdo con los datos siguientes

Tiempo, min	0	36	65	100	160	∞
C_A, mol/litro	0,1823	0,1453	0,1216	0,1025	0,0795	0,0494

$$C_{A0} = 0{,}1823 \text{ mol/litro}$$
$$C_{R0} = 0$$
$$C_{S0} \cong 55 \text{ mol/litro}$$

Dedúzcase su ecuación cinética.

3-12. En la pág. 60 hemos indicado que el método del período medio para el cálculo de órdenes de reacción puede extenderse a cualquier período de conversión fraccional. Aplíquese este método definiendo t_1/m como el tiempo necesario para que la concentración de reactante disminuya a $1/m$ del valor inicial.

313. Para la reacción del ácido sulfúrico con sulfato de dietilo en disolución acuosa:

$$H_2SO_4 + (C_2H_5)_2SO_4 = 2C_2H_5SO_4H$$

Hellin y Jungers (1957) determinaron los datos siguientes, a 22,9 °C:

Tabla 3-P13

Tiempo min	$C_2H_5SO_4H$, mol/litro	Tiempo min	$C_2H_5SO_4H$, mol/litro
0	0	180	4,11
41	1,18	194	4,31
48	1.38	212	4,45
55	1,63	267	4,86
75	224	318	5,15
96	2,75	368	5.32
127	3,31	379	5,35
146	3,76	410	5,42
162	3,81	ce	(5,80)

Las concentraciones iniciales de H_2SO_4 y $(C_2H_5)_2SO_4$ son 5,5 mol/litro. Dedúzcase una ecuación cinética para esta reacción.

3-14. Una pequeña bomba de reacción, equipada con un dispositivo sensible para la medida de presión, se evacúa y después se llena de reactante A puro a la presión de 1 atm. La operación se efectúa a 25" C, temperatura lo suficientemente baja para que la reacción no transcurra en extensión apreciable.

Se eleva la temperatura lo mas rápidamente posible hasta 100 °C sumergiendo la bomba en agua hirviendo, obteniéndose los datos dados en la Tabla 3-P14. La ecuación estequiométrica para la reacción es 2 A → B y después de permanecer la bomba en el baño bastante tiempo se efectúa un análisis para saber la cantidad de A, y se encuentra que ese componente ha desaparecido. Dedúzcase la ecuación cinética que se ajusta a estos datos, expresando las unidades en mol, litro y minuto.

Tabla 3-P14

t, min	π, atm	t, min	π, atm
1	1,14	7	0,850
2	1,04	8	0,832
3	0,982	9	0,815
4	0,940	10	0,800
5	0,905	15	0,754
6	0,870	20	0,728

3-15. A un jugador le gusta acudir a las mesas de juego para descansar. No espera ganar y no gana, de modo que elige juegos en los cuales las perdidas sean una fracción pequeña del dinero apostado. Juega sin interrupción y sus apuestas son proporcionales al dinero que tiene. Si a la ruleta tarda 4 horas en perder la mitad de su dinero y necesita 2 horas para perder la mitad de su dinero jugando a los dados, ¿cuánto tiempo puede jugar simultaneamente a ambos juegos si empieza con 10 000 ptas., y se retira cuando le queden 100 ptas., justamente lo necesario para comer unos bocadillos y pagar el transporte de vuelta a su casa?

3-16. El pentóxido de nitrógeno se descompone del modo siguiente:

$$N_2O_5 \rightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + N_2O_4, \qquad -r_{N_2O_5} = (2{,}2 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1})C_{N_2O_5}$$

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2, \qquad \text{instantánea}, \quad K_p = 45\ \text{mm Hg}$$

Calcúlense las presiones parciales de los constituyentes en una bomba de volumenconstante, después de 6,5 horas, si partimos de N_2O_5 puro a la presión atmosférica.

3-17. La sacarosa se hidroliza a la temperatura ambiente por la acción catalítica de la enzima sacarasa, del siguiente modo:

$$\text{Sacarosa} \xrightarrow{\text{sacarasa}} \text{productos}$$

En un reactor discontinuo se han obtenido los siguientes datos cinéticos partiendo de una concentración de sacarosa, C_{A0}= 1,0 **milimol/litro,** y una concentración de **enzima** de **0,01** milimol/ /litro. (Las concentraciones se han determinado por rotación óptica):

C_A,milimol/litro	0,84	468	0,53	0,38	0,27	0,16	0,09	0,04	0,018	0,006	0,0025
t, hr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

Compruébese si estos datos se pueden ajustar por una ecuación cinética del tipo de la de Michaelis-Menten, es decir:

$$-r_A = \frac{k_3 C_A C_{E0}}{C_A + M} \quad \textbf{donde } M = \textbf{constante de Michaelis}$$

En caso afirmativo calcúlense los valores de k_3 *y* M.
Nota: Véase el problema 2-19 para el mecanismo de la ecuación de Michaelis-Menten.

3-18. Para la reacción en serie

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S, \qquad k_1 = k_2$$

Calcúlese cuando R alcanza la concentración máxima y el valor de esta concentración.

3-19. Una pequeña bomba de reacción, equipada con un dispositivo sensible para la medida de presión, se evacua y se carga después con una mezcla de 76.94 % de reactante A y de 23,06 % de inertes a la presión de 1 atm. La operación se efectúa a 14 “C, temperatura suficientemente baja para que la reacción no transcurra en extensión apreciable.

La temperatura se eleva rápidamente a 100°, sumergiendo la bomba en agua hirviendo. obteniéndose los datos dados en la Tabla 3-P19. La ecuación estequiométrica es A → 2 R y después de un tiempo suficiente, la reacción se completa. Dedúzcase una ecuación cinética que se ajuste a estos datos, expresando las unidades en mol, litro y minuto.

Tabla 3-P19

t, min	π, atm	t, min	π, atm
0,5	1,5	3,5	1,99
1	1,65	4	2,025
1,5	1.76	5	2,08
2	1,84	6	2,12
2,5	1,90	7	2,15
3	1,95	8	2,175

3-20. En un reactor discontinuo de volumen constante se han obtenido los datos siguientes empleando el componente gaseoso puro A:

Tiempo. min	0	2	4	6	8	10	12	14	00
Presión parcial de A, mm	760	600	475	390	320	275	240	215	150

La estequiometría de la descomposición es $A \rightarrow 2{,}5\ R$. Dedúzcase la ecuación cinética que represente satisfactoriamente esta descomposición.

3-21. Calcúlese el coeficiente cinetico pera la desaparición de A en la reacción de primer orden en fase gaseosa $2\ A \rightarrow R$ si la presión se mantiene constante y el volumen de la mezcla reaccionante disminuye el 20 % en 3 minutos, cuando la mezcla de partida contiene 80 % de A.

3-22. Calcúlese el coeficiente cinético para la desaparición de A en la reacción de primer orden en fase gaseosa $A \rightarrow 1{,}6\ R$ si el volumen de la mezcla reaccionante aumenta un 50 % en 4 minutos cuando se parte de A puro. La presión total dentro del sistema permanece constante a 1,2 atm, y la temperatura es de 25” C.

3-23. Para la reacción de orden cero, $A \rightarrow rR$ que se efectúa eh una bomba de volumen constante, con 20 % de inertes, la presión se. eleva desde 1 hasta 1.3 atm en 2 minutos. Para la misma reacción efectuada en un reactor discontinuo de presión constante, ¿cuál es la variación fracciona1 de volumen en 4 minutos si la alimentación esta a 3 atm y contiene 40 % de inertes?

3-24. Para una reacción de orden cero en fase gaseosa homogénea, de estequiometría $A \rightarrow rR$ que tiene lugar en una bomba de volumen constante, $\pi = 1$ cuando $t = 0$ y $\pi = 1{,}5$ cuando $t = 1$. Para la misma reacción con la misma composición de la alimentación y la misma presión inicial, que se efectúa en un reactor de presión constante, calcúlese Vcuando $t = 1$ si $V = 1$ cuando $t = 0$.

3-25. Cuando la descomposición de primer orden en fase gaseosa homogenea $A \rightarrow 2{,}5\ R$ se realiza en un reactor isotérmico discontinuo a 2 atm con 20 % de inertes presentes, el volumen aumenta el 60 % en 20 minutos.

Calcúlese el tiempo necesario para que la presión alcance 8 atm si la presión inicial es 5 atm, 2 de las cuales se deben a los inertes, si la reacción se efectúa en un reactor de volumen constante.

3-26. La reacción en fase gaseosa $2A \rightarrow R + 2S$ es aproximadamente de segundo orden con respecto a A. Cuando se introduce el componente A puro a 1 atm en un reactor discontinuo de volumen constante, la presión se eleva un 40 % del valor inicial en 3 minutos. Para un reactor discontinuo de presión constante, calcúlese: *a)* el tiemt ɔ necesario para lograr la misma conversión; *b)* el aumento de la fracción en volumen en este tiempo.

3-27. La sustancia gaseosa pura A se prepara bajo refrigeración y se introduce en un capilar de pared delgada que actúa como recipiente de reacción, como se muestra en la Fig. 3-P27. Durante el manejo no hay reacción apreciable. El recipiente de reacción se introduce rápidamente en un baño de agua hirviendo, y el reactante A se descompone completamente de acuerdo con la reacción $A \rightarrow R + S$, obteniendose los datos indicados. Calcúlese la ecuación cinética expresando las unidades en moles, litros y minutos.

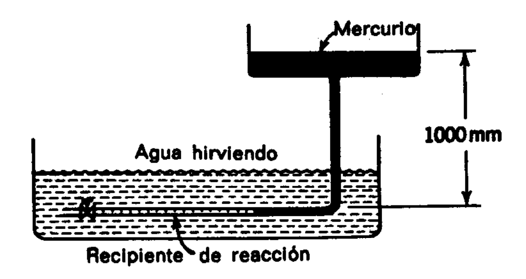


Figura 3-P27

Tiempo min	0,5	1	1,s	2	3	4	6	10	∞
Longitud del capilar ocupada por la mezcla de reacción. cm	6.1	6.8	7,2	7,5	7.85	8.1	8,4	8,7	9,4

3-28. Se ha observado que la presencia de la sustancia C aumenta la velocidad de la reacción de A con B, A + B→ AB. Se sospecha que C actúa como catalizador combinándose con uno de los reactantes para formar un producto intermedio que después reacciona. A partir de los datos de la Tabla 3-P28 sugierase un mecanismo posible de reacción y la ecuación cinética para esta reacción.

Tabla 3-P28

[A]	[B]	[C]	r_{AB}
1	3	0,02	9
3	1	0,02	5
4	4	0,04	32
2	2	0,01	6
2	4	0,03	20
1	2	0,05	12

3-29. Determínese la ecuación cinética completa en unidades de moles, litro y segundos, para la descomposición térmica del tetrahidrofurano

$$\text{(tetrahidrofurano: anillo } H_2C-CH_2,\ H_2C-CH_2,\ O) \longrightarrow \begin{cases} C_2H_4 + CH_4 + CO \\ C_3H_6 + H_2 + CO \\ \text{etc.} \end{cases}$$

a partir de los datos del período medio de la Tabla 3-P29

Tabla 3-P29

π_0, mm Hg	$t_{1/2}$, min	T, °C
214	14,5	569
204	67	530
280	17,3	560
130	39	550
206	47	539

4

Introducción al diseño de reactores

Hasta ahora hemos considerado la expresión matemática, denominada ecua-*ción cinética,* que describe el transcurso de una reacción homogénea. La ecuación cinética para un reactante i es una magnitud intensiva y nos dice con qué rapidez se forma o desaparece el componente i en un entorno dado en función de las condiciones allí existentes, o sea:

$$r_i = \frac{1}{V}\left(\frac{dN_i}{dt}\right)_{\text{por reacción}} = f(\text{condición en la región de volumen } V)$$

es decir, la expresión cinética es diferencial.

Para el diseño de un reactor hemos de conocer el tamaño y tipo de reactor, y las condiciones de operación más adecuadas para el fin propuesto. Como esto puede exigir que las condiciones en el reactor varíen con la posición y con el tiempo, es necesario efectuar la integración adecuada de la ecuación cinética para las condiciones de operación. Esta integración puede presentar dificultades debido a que la temperatura y la composición del fluido reaccionante pueden variar de un 'punto a otro del reactor, dependiendo del carácter exotérmico o endotérmico de la reacción y de la velocidad de intercambio de calor con los alrededores. Por otra parte, las características geométricas del reactor determinan la trayectoria del fluido a través del mismo, y fijan las condiciones de mezclado que contribuyen a diluir la alimentación y redistribuir la materia y el calor. Por consiguiente, antes de poder predecir el funcionamiento de un reactor hemos de tener en cuenta muchos factores, constituyendo el principal problema del diseño el conocimiento del modo más adecuado de tratar estos factores.

Los aparatos en los que se efectúan reacciones homogéneas pueden ser de tres tipos generales: ***discontinuos, de flujo estacionario, y de flujo no estacionario semicontinuos.*** En el tipo semicontinuo se incluyen todos los reactores que no están comprendidos en los dos primeros. En la Fig. 4-1 se representan los tres tipos.

Vamos a indicar brevemente las características más importantes y los principales campos de aplicación de estos tipos de reactores; naturalmente que estas

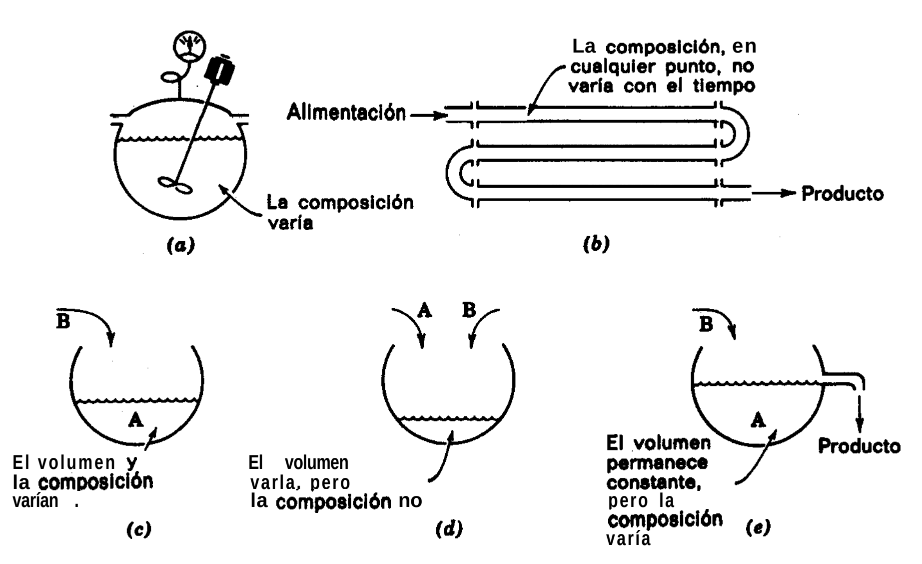


Fig. 4-1. Clasificación global de los tipos de reactores. (a) Reactor discontinuo. (b) Reactor de flujo en estado estacionario. (c), (d) y (e) Distintos tipos de reactores semicontinuos.

indicaciones las ampliaremos al estudiar separadamente cada uno de ellos. El reactor discontinuo es sencillo y necesita un equipo experimental reducido; por lo tanto, es el ideal para los estudios de cinética de reacción a escala experimental. Industrialmente se emplea cuando se han de tratar pequeñas cantidades de sustancias. El reactor de flujo estacionario es el ideal para fines industriales cuando han de tratarse grandes cantidades de sustancias, y cuando la velocidad de reacción

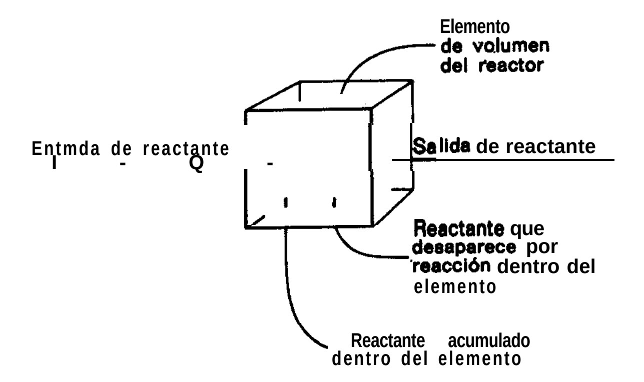


Fig. 4-2. Balance de materia para un elemento de volumen del reactor.

es bastante alta 0 muy alta. Necesita un equipo experimental copioso; sin embargo, permite obtener un control extremadamente bueno de la calidad del producto. Como podíamos esperar, este reactor se emplea ampliamente en la industria del petroleo. El reactor semicontinuo es un sistema flexible pero más difícil de analizar que los otros dos tipos; ofrece un buen control de la velocidad de reacción, debido a que esta transcurre a medida que se añaden los reactantes. Este reactor tiene múltiples aplicaciones: desde su empleo para titulaciones colorimétricas en el laboratorio, hasta su uso en los grandes hornos de solera plana para la obtención de aceros.

El punto de partida para el diseño es un balance de materia referido a cualquier reactante (o producto). Por consiguiente, como se indica en la Fig. 4-2, tenemos :

$$\begin{pmatrix}\text{caudal de}\\ \text{entrada de}\\ \text{reactante en}\\ \text{el elemento}\\ \text{de volumen}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{caudal de}\\ \text{salida de}\\ \text{reactante}\\ \text{del elemento}\\ \text{de volumen}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{caudal perdido de}\\ \text{reactante debido a}\\ \text{la reacción química}\\ \text{en el elemento de}\\ \text{volumen}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{caudal de}\\ \text{acumulación}\\ \text{de reactante}\\ \text{en el ele-}\\ \text{mento de}\\ \text{volumen}\end{pmatrix} \qquad (4\text{-}1)$$

Cuando la composición en el reactor es uniforme (independiente de la posición). el balance de materia puede hacerse refiriéndolo a todo el reactor. Cuando la composición no es uniforme, el balance de materia ha de referirse a un elemento diferencial de volumen y después se efectuar8 la integración extendida a todo el reactor para las condiciones apropiadas de flujo y concentración. Para los diversos tipos de reactores esta ecuación se simplifica de uno u otro modo, y la expresión resultante, una vez integrada, da la ecuación básica de diseño para aquel tipo de unidad. Así, en el reactor discontinuo los dos primeros términos valen cero; en el reactor de flujo estacionario el cuarto termino desaparece; y para el reactor semicontinuo hemos de considerar los cuatro términos.

En las operaciones no isotérmicas ha de emplearse el balance calorífico juntamente con el de materia. Es decir, como se indica en la Fig. 4-3, tenemos:

$$\begin{pmatrix}\text{flujo de}\\ \text{entrada de}\\ \text{energía ca-}\\ \text{lorífica al}\\ \text{elemento de}\\ \text{volumen}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{flujo de}\\ \text{salida de}\\ \text{energía ca-}\\ \text{lorífica del}\\ \text{elemento de}\\ \text{volumen}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{desaparición}\\ \text{de energía}\\ \text{calorífica por}\\ \text{reacción en}\\ \text{el elemento}\\ \text{de volumen}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{acumulación}\\ \text{de energía}\\ \text{calorífica en}\\ \text{el elemento}\\ \text{de volumen}\end{pmatrix} \qquad (4\text{-}2)$$

También aquí este balance puede referirse a un elemento de volumen diferencial del reactor o a todo el reactor, según las circunstancias.

El balance de materia de la ec. (4-1) y el balance de calor de la ec. (4-2) están interrelacionados por sus terceros términos, debido a que el efecto calorífico está originado por la propia reacción.

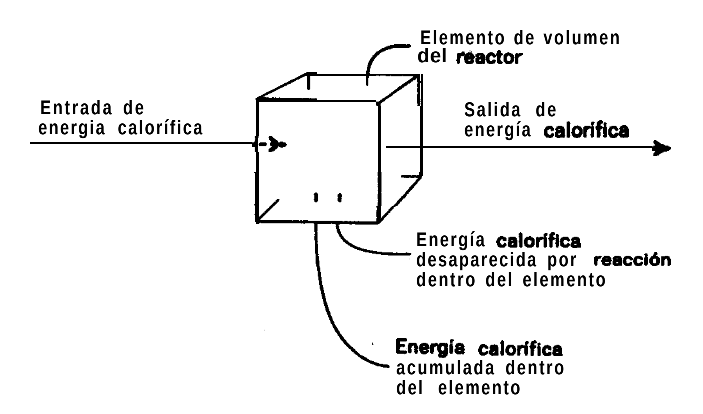


Fig. 4-3. Balance energético para un elemento de volumen del reactor.

Como las ecs. (4-1) y (4-2) son los puntos de partida para todo diseño, en los Capítulos siguientes estudiamos su integración para una serie de casos de complejidad creciente.

Para llegar al diseño del reactor más adecuado a una finalidad concreta, es necesario: 1.°) Poder predecir la respuesta del sistema reaccionante a los cambios en las condiciones de operación (como cambian las velocidades y conversiones de equilibrio con la-temperatura y la presión); 2.°) Comparar los resultados de diseños diferentes (funcionamiento adiabático frente al isotérmico, reactor simple frente a reactor múltiple, sistema de flujo frente a sistema discontinuo); y 3.°) Estimar la economía de estas distintas alternativas. Sólo entonces podemos estar seguros de que llegaremos al diseño más adecuado para el fin propuesto. Sin embargo, es muy raro que las situaciones reales sean sencillas.

¿Hemos de explorar los diferentes diseños? ¿Con que profundidad hemos de plantear nuestro análisis? ¿Qué hipótesis simplificativas hemos de hacer? ¿Qué caminos más cortos hemos de tomar? ¿Qué factores hemos de despreciar y cuales hemos de considerar? Y ¿cómo influyen sobre nuestras decisiones la exactitud y perfección de los datos? El buen criterio, que solamente se logra con la experiencia, nos sugerirá la decisión que hemos de adoptar.

5

Reactores ideales

ER este capítulo se deducen las ecuaciones de diseño para los tres tipos de reactores ideales representados en la Fig. 5-1 para reacciones homogéneas con un solo fluido reaccionante. En los tres capítulos siguientes se consideran las aplicaciones y extensiones de estas ecuaciones a distintas condiciones de operación isotérmicas y no isotérmicas.

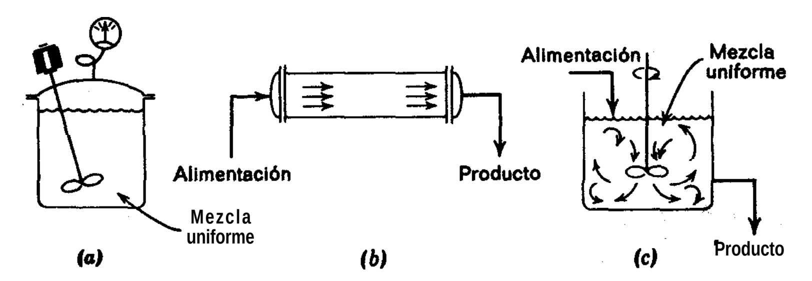


Fig. 5-1. Los tras tipos de reactores ideales: (*a*) Reactor discontinuo: (*b*) Reactor de flujo en pistón; (c) Reactor de mezcla completa

En el ***reactor discontinuo*** de la Fig. 5-1*a* los reactantes se introducen en el reactor, se mezclan, se deja que reaccionen un tiempo determinado, y finalmente se descarga la mezcla resultante. Es ésta una operación no estacionaria en la que la composición va variando con el tiempo, aunque en cada instante es uniforme ***en*** todos los puntos del reactor.

El primero de los dos reactores ideales de flujo estacionario representado en la Fig. 5-1*b*, se conoce con diferentes nombres: reactor de flujo en tapón, de flujo en pistón, de flujo tubular ideal, y de flujo uniforme; nosotros le denominaremos ***reactor de flujo en pistón*** y a su modelo de flujo le designaremos por ***flujo en pistón.*** Se caracteriza por que el flujo del fluido a su través es ordenado, sin que ningún elemento del mismo sobrepase o se mezcle con cualquier otro elemento situado

antes o después de aquél ; en realidad, en este reactor puede haber mezcla lateral de fluido, pero nunca ha de existir mezcla o difusión a lo largo de la trayectoria de flujo. La condición necesaria y suficiente para que exista flujo en pistón es que el tiempo de residencia en el reactor sea el mismo para todos los elementos del fluido*.

El otro reactor ideal de flujo estacionario se denomina ***reactor de mezcla completa, reactor de retromezcla, reactor ideal de tanque con agitación, o reactor CFSTR (constant flow stirred tank reactor), y*** como su nombre indica, es el reactor en el que su contenido esta perfectamente agitado, y su composición en cada instante es la misma en todos los puntos del reactor. Por consiguiente, la corriente de salida de este reactor tiene la misma composición que la del fluido contenido en el mismo. A este tipo de flujo le denominamos ***flujo en mezcla completa, y*** al reactor correspondiente ***reactor de flujo en mezcla completa.***

Estos tres tipos de reactores ideales son relativamente fáciles de estudiar, a la vez que suelen representar el mejor modo de poner. en contacto los reactantes, sin que importen las condiciones de operación. Por estas razones trataremos de diseñar los reactores reales de tal manera que sus flujos se aproximen a los de estos modelos ideales, y gran parte del desarrollo de este libro se refiere a ellos.

En todas nuestras consideraciones entendemos que el termino V, denominado volumen de reactor, en realidad se refiere al volumen del fluido contenido en el reactor. Cuando difiere del volumen del reactor designamós por V_r al volumen del reactor y por V al del fluido. Por ejemplo, en un reactor relleno de un catalizador sólido de fracción hueca ϵ, el volumen disponible para el fluido reaccionante será

$$V = \epsilon V_r$$

Sin embargo, para sistemas homogéneos emplearemos solamente el término V.

Reactor ideal discontinuo

Efectuemos un balance de materia referido a cualquier componente A, para lo cual hemos de seleccionar el componente limitante. Como en un reactor discontinuo la composición es uniforme en cada instante, podemos efectuar el balance referido a todo el reactor. Teniendo en cuenta que durante la reacción no entra ni sale fluido del sistema, la ec. (4-1), referida al componente A será:

$$\overset{0}{\cancel{\text{entrada}}} = \overset{0}{\cancel{\text{salida}}} + \text{desaparición} + \text{acumulación}$$

o bien

$$+\begin{pmatrix}\text{Velocidad de desaparición}\\ \text{del reactante A en el}\\ \text{reactor debido a reac-}\\ \text{ción química}\end{pmatrix} = -\begin{pmatrix}\text{Velocidad de acumulación}\\ \text{del reactante A}\\ \text{en el reactor}\end{pmatrix} \quad (5\text{-}1)$$

* La condición necesaria se deduce directamente a partir de la definición de flujo en pistón, paro la condición suficiente (que los mismos tiempos de residencia impliquen flujo en pistón) se puede establecer solamente a partir del segundo principio de la Termodinámica

Evaluando los términos de la ecuación (5-1) tenemos:

$$\begin{pmatrix}\text{Desaparición de A}\\ \text{por reacción,}\\ \text{mol/ tiempo}\end{pmatrix} = (-r_A)V = \left(\frac{\text{moles de A que reaccionan}}{\text{(tiempo) (volumen de fluido)}}\right)\begin{pmatrix}\text{Volumen de}\\ \text{fluido}\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}\text{Acumulación de A,}\\ \text{mol/tiempo}\end{pmatrix} = \frac{dN_A}{dt} = \frac{d[N_{A0}(1 - X_A)]}{dt} = -N_{A0}\frac{dX_A}{dt}$$

Sustituyendo en la ec. (5-1):

$$(-r_A)V = N_{A0}\frac{dX_A}{dt} \tag{5-2}$$

Efectuando operaciones e integrando, resulta:

$$t = N_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)V} \tag{5-3}$$

Ésta es la ecuación general que nos da el tiempo necesario para que se alcance una conversión X_A, en condiciones de operación isotérmicas o no isotérmicas; el volumen del fluido reaccionante y la velocidad de reacción quedan bajo el signo integral porque, en general, varían durante el transcurso de la reacción.

Esta ecuación puede simplificarse en muchos casos. Si la densidad del fluido permanece constante:

$$t = C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A} = -\int_{C_{A0}}^{C_A}\frac{dC_A}{-r_A} \tag{5-4}$$

Para todas las reacciones en las que el volumen de la mezcla reaccionante varía proporcionalmente con la conversión, como por ejemplo, en las reacciones elementales en fase gaseosa con variación significativa de la densidad, la ec. (5-3) se convierte en:

$$t = N_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} = C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)(1 + \varepsilon_A X_A)} \tag{5-5}$$

En el Capitulo 3 hemos encontrado las ecs. (5-2) a (5-5) en una u otra forma. Se aplican tanto a condiciones de operación isotérmicas como a las no isotérmicas; en el caso de estas Ultimas hemos de conocer la variación de la velocidad de reac-

ción con la temperatura, y la variación de la temperatura con la conversión, para que su solución sea posible. En la Fig. 5-2 se representan gráficamente dos de estas ecuaciones.

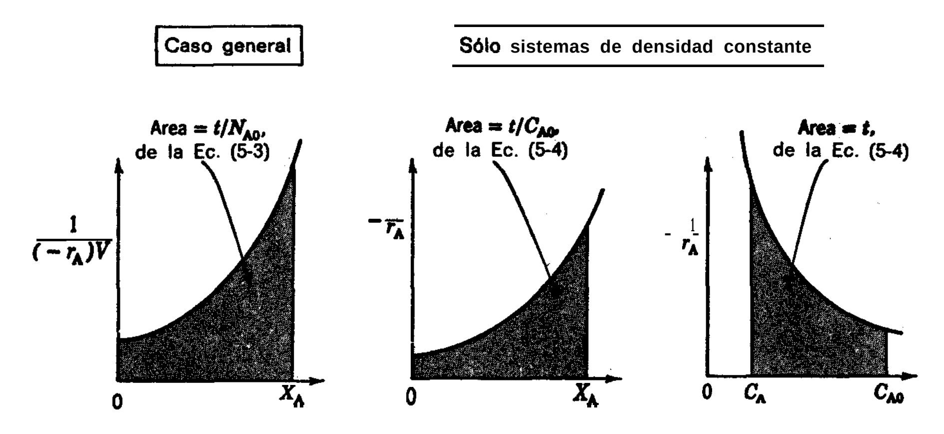


Fig. 5-2. Representación gráfica de las ecuaciones de diseño para reactores discontinuos. en condiciones de funcionamiento isotérmicos y no isotérmicos.

Tiempo espacial y velocidad espacial

Del mismo modo que el tiempo t de reacción es la medida natural de la velocidad del proceso, el tiempo espacial y la velocidad espacial son las medidas adecuadas para el diseño de los reactores de flujo. Estos términos se definen del modo siguiente :

Tiempo espacial :

$$\tau = \frac{1}{s} = \left(\begin{array}{l}\text{Tiempo necesario para tratar un} \\ \text{volumen de alimentación igual} \\ \text{al volumen del reactor, medido} \\ \text{en condiciones determinadas}\end{array}\right) = [\text{tiempo}] \quad (5\text{-}6)$$

Velocidad espacial :

$$s = \frac{1}{\tau} = \left(\begin{array}{l}\text{Número de volúmenes de la alimenta-} \\ \text{ción en condiciones determinadas que} \\ \text{puede tratarse en la unidad de tiem-} \\ \text{po, medidos en volúmenes de reactor}\end{array}\right) = [\text{tiempo}^{-1}] \quad (5\text{-}7)$$

Es decir, una velocidad espacial de 5 h^{-1}, significa que el volumen de alimentación que se trata en el reactor cada hora (medido en condiciones determinadas) es igual a cinco veces el volumen del reactor. Un tiempo espacial de 2 min,

significa que cada dos minutos se trata en el reactor un volumen de alimentación (medido en condiciones determinadas) igual al volumen del reactor.

Podemos elegir arbitrariamente las condiciones de temperatura, presión y estado de agregación (gaseoso, líquido o solido) para medir el volumen de la sustancia que alimenta al reactor. Es evidente que el valor de la velocidad espacial o del tiempo espacial, dependen de las condiciones elegidas; si son las de la corriente que entra al reactor, la relación entre s o τ y las otras variables es:

$$\tau = \frac{1}{s} = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = \frac{\left(\dfrac{\text{moles de A que entran}}{\text{volumen de la alimentación}}\right)(\text{volumen del reactor})}{\left(\dfrac{\text{moles de A que entran}}{\text{tiempo}}\right)}$$

$$= \frac{V}{v_0} = \frac{(\text{volumen del reactor})}{(\text{caudal volumétrico de la alimentación})} \tag{5-8}$$

Puede resultar más conveniente referir el caudal de la alimentación a algún estado de referencia, especialmente cuando el reactor ha de operar a diferentes temperaturas. Por ejemplo, si la sustancia es gaseosa cuando entra como alimentación al reactor a temperatura elevada pero es líquida en el, estado de referencia, ha de indicarse claramente el estado de referencia que se ha elegido. La relación entre la velocidad espacial y el tiempo espacial pata las condiciones reales de entrada y las condiciones de referencia (que indicaremos *con* un apóstrofe) viene dada por:

$$\tau' = \frac{1}{s'} = \frac{C'_{A0}V}{F_{A0}} = \tau\frac{C'_{A0}}{C_{A0}} = \frac{1}{s}\frac{C'_{A0}}{C_{A0}} \tag{5-9}$$

En la mayoría de los casos considerados por nosotros expresaremos la velocidad y el tiempo espaciales basándonos en las condiciones reales de entrada de la alimentación; sin embargo, puede pasarse fácilmente a cualquier otra base.

Reactor de flujo de mezcla completa en estado estacionario

La ecuación de diseño para el reactor en mezcla completa se obtiene a partir de la ec. (4-1), efectuando el balance de un componente determinado en un elemento de volumen del sistema; aunque, como la composición es uniforme en todo el reactor, el balance puede referirse a todo el volumen del reactor. Considerando el reactante A, la ec. (4-1) sed:

$$\text{Entrada} = \text{salida} + \text{desaparición por reacción} + \text{acumulación}^{\,0} \tag{5-10}$$

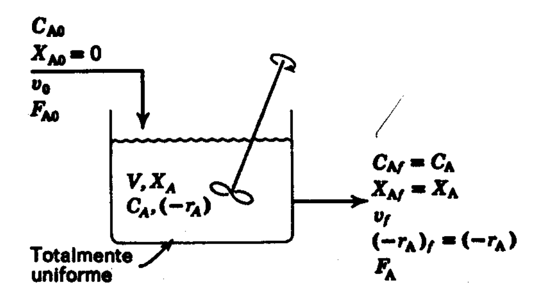


Fig. 5-3. Nomenclatura utilizada en un reactor de mezcla completa.

Como se muestra en la Fig. 5-3, si $F_{A0} = v_0 C_{A0}$ es el caudal molar del componente A en la alimentación al reactor, considerando el reactor como un todo tenemos :

Entrada de A, moles/tiempo $= F_{A0}(1 - X_{A0}) = F_{A0}$

Salida de A, **moles/tiempo** $= F_A = F_{A0}(1 - X_A)$

$$\begin{pmatrix}\text{Desaparición de A}\\ \text{por reacción,}\\ \textbf{moles/tiempo}\end{pmatrix} = (-r_A)V = \left(\frac{\text{moles de A que reaccionan}}{\text{(tiempo) (volumen de fluido)}}\right)\begin{pmatrix}\text{volumen}\\ \text{de reactor}\end{pmatrix}$$

Sustituyendo en la **ec.** (5-10) tenemos:

$$F_{A0}X_A = (-r_A)V$$

y efectuando operaciones, resulta:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{\Delta X_A}{-r_A} = \frac{X_A}{-r_A} \qquad \textbf{(5-11)}$$

$$\tau = \frac{1}{s} = \frac{V}{v_0} = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A}$$

donde X_A y r_A se evalúan Para las condiciones de la corriente de salida, que son iguales a las existentes dentro del reactor.

De modo más general, si la alimentación sobre la que se basa la conversión (que expresamos con el subíndice 0) entra en el reactor Parcialmente convertida (que expresamos por el subíndice i) y sale en las condiciones que expresamos con el subíndice f, tenemos:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\Delta X_A}{(-r_A)_f} = \frac{X_{Af} - X_{Ai}}{(-r_A)_f}$$

$$\tau = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0}(X_{Af} - X_{Ai})}{(-r_A)_f} \tag{5-12}$$

Un caso en el que se utiliza esta forma de ecuación se estudia en la página 149.

Para el caso especial de sistemas de densidad constante $X_A = 1 - C_A/C_{A0}$, la ecuación de diseño para los reactores de mezcla completa puede escribirse también en función de las concentraciones, o sea:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}(-r_A)}$$

o

$$\tau = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} \tag{5-13}$$

Estas expresiones relacionan de manera sencilla los cuatro términos X_A, $-r_A$, V y F_{A0}; por consiguiente, conociendo tres cualesquiera de ellos obtenemos directamente el cuarto. Entonces, en el diseflo, el tamaílo de reactor necesario para una función determinada, o el grado de conversión en un reactor de tamaño conocido, se calculan directamente. En los estudios cinéticos cada experiencia en estado estacionario dará, sin integración, la velocidad de reacción para las condiciones consideradas. La facilidad de interpretación de los datos de un reactor de mezcla completa hace que su empleo sea muy atractivo en los estudios cinéticos, particularmente en reacciones complejas, por ejemplo, en reacciones múltiples y en reacciones catalizadas por sólidos.

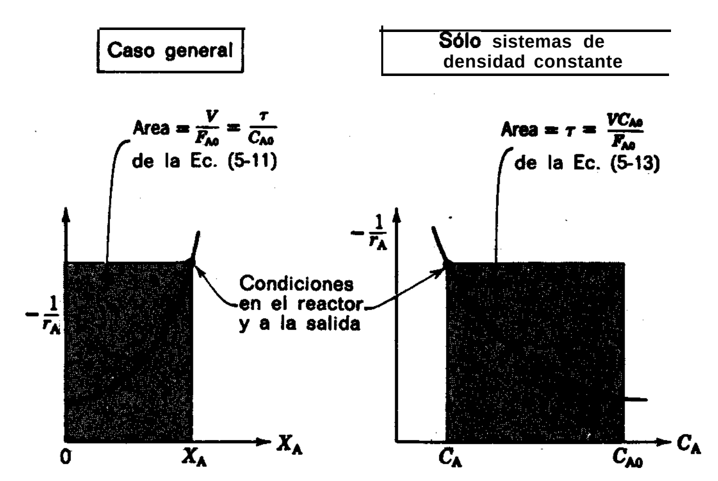


Fig. 5-4. Representación gráfica de las ecuaciones de diseño para un reactor de mezcla completa.

En la Fig. 5-4 se representan gráficamente estas ecuaciones de diseño. Para cualquier forma cinética concreta pueden escribirse directamente las ecuaciones; por ejemplo, para sistemas de densidad constante $C_A/C_{A0} = 1 - X_A$, la expresión cinética para una *reacción de primer orden* será:

$$k\tau = \frac{X_A}{1 - X_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} \quad \text{para } \varepsilon_A = 0 \tag{5-14}$$

Mientras que para sistemas en los que la variación de volumen es lineal:

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \qquad \text{y} \qquad \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$$

la expresión para una *reaccidn de primer orden* resulta:

$$k\tau = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)}{1 - X_A} \tag{5-15}$$

Pueden deducirse expresiones similares para cualquier otra forma de ecuación cinética. Estas expresiones pueden ponerse en función de las concentraciones o de las conversiones: la última forma es más sencilla para sistemas en los que varía la densidad, mientras que debe emplearse la otra forma para sistemas de densidad constante.

Ejemplo õ-l. Velocidad de **reacción** en un reactor de mezcla completa

En un reactor de mezcla completa, de volumen V = 1 litro, entra como alimentación 1 **litro/min** de un líquido que contiene los reactantes A y B (C_{A0} = 0.10 **mol/litro,** C_{B0} = **0,01 mol/**litro). Las sustancias reaccionan de **una** manera **compleja** para la que se desconoce la **este**quiometria. La corriente de salida del reactor contiene **los** componentes A, B y C (C_{Af} = 0.02 mol/litro, C_{Bf} = **0,03** mol/litro, C_{Cf} = 0.04 **mol/litro). Calcúlense** las velocidades de **reacción** de **A,** B y C para las condiciones existentes en el reactor.

Solución. Para un liquido en un reactor de mezcla completa ε_A = 0, y aplicando la **ec. (5-13)** a cada una de las sustancias que intervienen en la **reacción, las** velocidades de desaparición resultan:

$$-r_A = \frac{C_{A0} - C_A}{\tau} = \frac{C_{A0} - C_A}{V/v} = \frac{0.10 - 0.02}{1/1} = 0.08 \text{ mol/litro . min}$$

$$-r_B = \frac{C_{B0} - C_B}{\tau} = \frac{0.01 - 0.03}{1} = -0.02 \text{ mol/litro . min}$$

$$-r_C = \frac{C_{C0} - C_C}{\tau} = \frac{0 - 0.04}{1} = -0.04 \text{ mol/litro . min}$$

Por consiguiente, A desaparece mientras que B y C se. **están** formando.

Ejemplo 5-2. **Cálculo** de la ecuación **cinética** a partir de **los** datos obtenido8 en un reactor de mezcla completa

En un reactor de mezcla completa (V = **0,1** litros) entra con cáudal constante una alimentación constituida por el reactante gaseoso puro A (C_{A0} = 100 **milimol** /litro) y **allí** se **dimeriza** **(2A → R).** Calcúlese la ecuación **cinética** de esta reacción a partir de los siguientes datos obtenidos experimentalmente para distintos caudales de la alimentación:

	1	**2**		
NP de la **experiencia**	**30.0**	**9.0**	3	4
v_0, **litro/hr**	[illegible]	[illegible]	36	**1,5**
$C_{A, \text{salida}}$, **milimol/litro**	**85,7**	**66,7**	SO'	**33,3**

Solución. Para esta estequiometria, 2A → R, el factor de expansión es

$$\varepsilon_A = \frac{1-2}{2} = -\frac{1}{2}$$

y la correspondiente relación entre la **concentración** y la **conversión es:**

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} = \frac{1 - X_A}{1 - \frac{1}{2}X_A}$$

0

$$X_A = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A C_A/C_{A0}} = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 - C_A/2C_{A0}}$$

En la columna 4 de la Tabla **5-E2** se. dan los datos de la conversión calculados para cada experiencia.

Tabla 5-E2

	Dados		Calculados	
Experiencia	v_0	$C_{A,salida}$	X_A	$(-r_A)_{salida} = \frac{vC_{A0}X_A}{V}$
1	30,0	85,7	0,25	$\frac{(30)(100)(0,25)}{0,1} = 7500$
2	9,0	66,7	0,50	4500
3	3,6	50	0,667	2400
4	1,5	33,3	0,80	1200

A partir de la ecuación de funcionamiento, ec. (5-11), la velocidad de reacción para cada experiencia viene dada por:

$$(-r_A) = \frac{v_0 C_{A0} X_A}{V}, \qquad \left(\frac{\text{milimol}}{\text{litro}\cdot\text{hr}}\right)$$

En la columna 5 de la Tabla 5-E2 se dan los valores calculados por esta ecuación.

Podemos ensayar distintas expresiones cinéticas, tomando parea de valores de r_A y C_A (véase la Tabla 5-E2). En lugar de efectuar ensayos separadamente para cinetica de primer orden (representando r_A frente a C_A), de segundo orden (representando r_A frente a C_A^2), etc., ensayemos directamente una cinetica de orden n. Para ello tomamos logaritmos en la expresión $-r_A = kC_A^n$, dando :

$$\log(-r_A) = \log k + n \log C_A$$

Esto nos pone de manifiesto que una representación de log (- r_A) frente a log C_A nos dará una recta para la cinttica de orden n. Como se muestra en la Fig. 5-E2 los cuatro datos experimentales se distribuyen a lo largo de una recta de pendiente 2, por consiguiente, la ecuación cinetica para esta dimerización será:

$$-r_A = \left(1,0 \frac{\text{litro}}{\text{hr}\cdot\text{milimol}}\right) C_A^2, \qquad \left[\frac{\text{milimol}}{\text{litro}\cdot\text{hr}}\right]$$

Nota. Si en el análisis hubiéramos prescindido de la variación de densidad (considerando $\varepsilon_A = 0$ y tomando $C_A/C_{A0} = 1 - X_A$) llegaríamos a una ecuación cinetica incorrecta (orden de reacción $n = 1,6$) que al emplearla en el diseño conduciría a predicciones erróneas.

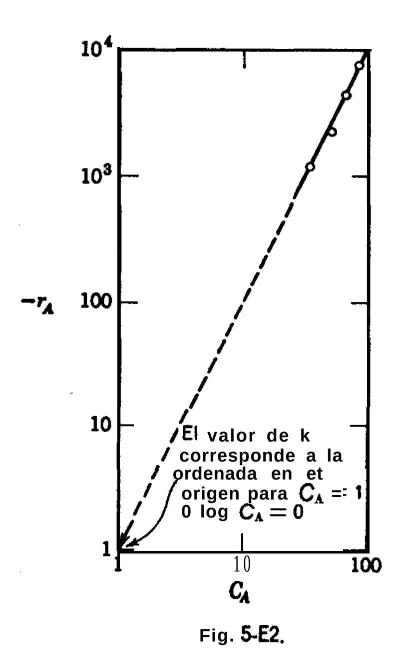


Fig. 5-E2.

Ejemplo 6-3. **Diseño** de un reactor de mezcla completa

En un reactor de mezcla completa se efectúa, en condiciones estacionarias, la reacción en fase liquida

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R + S \qquad \begin{aligned} k_1 &= 7 \text{ litro/mol·min} \\ k_2 &= 3 \text{ litro/mol·min} \end{aligned}$$

Al reactor entran dos corrientes de alimentación con caudales iguales: una contiene 2,8 mol de A/litro, y la otra 1,6 mol de B/litro. Se desea que la conversión del componente limitante sea del 75 % (véase la Fig. 5-E3). Calcúlese el caudal de cada corriente, suponiendo que la densidad permanece constante.

Solución. La concentración de los componentes en la mezcla de las corrientes de alimentación es:

$$C_{A0} = 1{,}4 \text{ mol/litro}$$

$$C_{B0} = 0{,}8 \text{ mol/litro}$$

$$C_{R0} = C_{S0} = 0$$

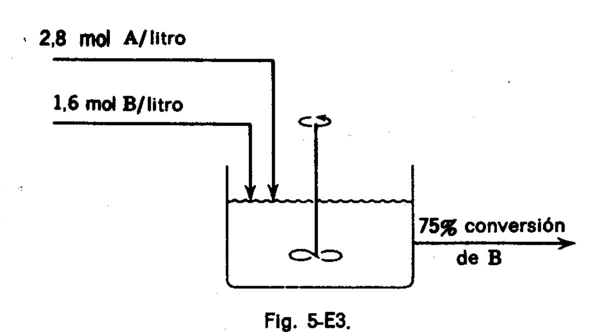


Fig. 5-E3.

Para la conversión del 75 % de B y $\varepsilon = 0$, las composiciones dentro del reactor y en la corriente de salida, son:

$$C_A = 1,4 - 0,6 = 0,8 \text{ mol/litro}$$
$$Ca = 48 - 0,6 = 0,2 \text{ mol/litro}$$
$$C_R = 0,6 \text{ mol/litro}$$
$$C_S = 0,6 \text{ mol/litro}$$

La velocidad de reacción Para las condiciones existentes dentro del reactor es

$$-r_A = -r_B = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_S$$
$$= \left(7 \frac{\text{litros}}{\text{mol}\cdot\text{min}}\right)\left(0,8 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}\right)\left(0,2 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}\right) - \left(3 \frac{\text{litros}}{\text{mol}\cdot\text{min}}\right)\left(0,6 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}\right)^2$$
$$= (1,12 - 1,08)\frac{\text{mol}}{(\text{litros})(\text{min})} = 0,04 \frac{\text{mol}}{(\text{litro})(\text{min})}$$

Si no hay variación de densidad, entonces $\varepsilon = 0$, y la ec. (5-13) dará:

$$\tau = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{B0} - C_B}{-r_B}$$

Por consiguiente, el caudal de entrada y salida del reactor es:

$$v = \frac{V(-r_A)}{C_{A0} - C_A} = \frac{V(-r_B)}{C_{B0} - ca}$$
$$= \frac{(120 \text{ litros})(0,04 \text{ mol/litro}\cdot\text{min})}{0,6 \text{ mol/litro}} = 8 \frac{\text{litros}}{\text{m'm}}$$

es decir, de 4 **litros/min** para cada una de las corrientes de entrada.

Reactor de flujo en pistón en estado estacionario

En un reactor de flujo en pistón la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo; en consecuencia, el balance de materia

para un componente de la reacción ha de referirse a un **elemento diferencial** de volumen dV. Así, para el reactante A, la **ec.** (4-1) **dará:**

$$\text{entrada} = \text{salida} + \text{desaparición por reacción} + \text{acumulación} \tag{5-10}$$

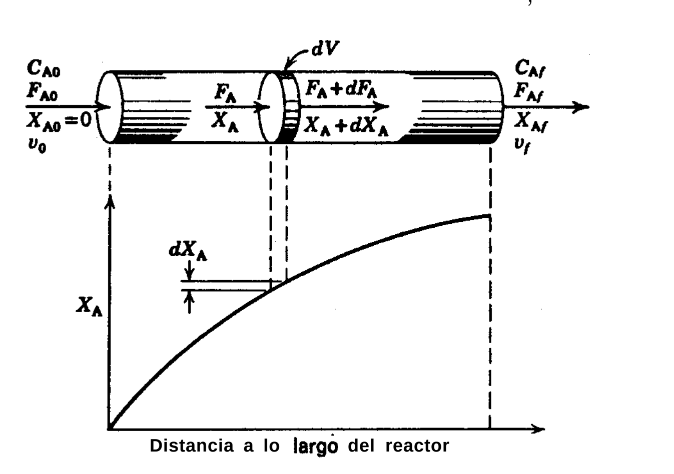


Fig. 5-5. Nomenclatura utilizada en un reactor de flujo en pistón.

Con referencia a la **Fig.** 5-5 observamos que para el volumen dV:

Entrada de A, moles/tiempo $= F_A$

Salida de A, moles/tiempo $= F_A + dF_A$

Desaparición de A por reacción, moles/tiempo $= (-r_A)\, dV$

$$= \left(\frac{\text{moles de A que reaccionan}}{\text{(tiempo) (volumen del fluido reaccionante)}}\right) \times \text{(volumen del elemento diferencial)}$$

Introduciendo estos tres términos en la **ec.** (S-lo), **obtenemos:**

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)\, dV$$

Teniendo en cuenta que:

$$dF_A = d[F_{A0}(1 - X_A)] = -F_{A0}\, dX_A$$

Por sustitución, resulta:

$$F_{A0}\, dX_A = (-r_A)\, dV \tag{5-16}$$

Por consiguiente, ésta es la ecuación referida a A para el volumen dV en la sección diferencial del reactor; para todo el reactor es necesario integrar esta expresión. Agrupando convenientemente los términos de la ec. (5-16), teniendo en cuenta que el caudal molar de la alimentación, F_{A0}, es constante, mientras que $-r_A$ depende de las concentraciones de las sustancias o de la conversión, tenemos:

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

y de aquí:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

o (5-17)

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

La ec. (5-17) permite calcular el tamaño del reactor conociendo el caudal de la alimentación y la conversión requerida. Comparando las ecs. (5-11) y (5-17), observamos que en el reactor de flujo en pistón r_A es variable, mientras que en el reactor de mezcla completa es constante.

Una expresión más general para los reactores de flujo en pistón, si la alimentación en la que está basada la conversión (subíndice o) entra al reactor parcialmente convertida (subíndice i) y sale con la conversión indicada por el subíndice f, será:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{V}{C_{A0}v_0} = \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

o (5-18)

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

Un caso *en el que* se emplea este tipo de ecuación se estudia en la página 147.

Para el *caso* especial de *sistemas de densidad constante*

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad \text{y} \quad dX_A = -\frac{dC_A}{C_{A0}}$$

en este caso, la ecuación de diño puede expresarse en función de las concentraciones, 0 sea:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = -\frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

o (5-19)

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = -\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

Estas ecuaciones de diseño, ecs. (5-17) a (5-19), pueden ponerse en función de las concentraciones o de las conversiones. Para los sistemas en los que varíala densidad es más conveniente utilizar las conversiones, mientras que paralos sistemas de densidad constante se pueden emplear indiferentemente las dos formas. Cualquiera que sea su forma, las ecuaciones de diseño interrelacionan la *velocidad de reacción,* la *conversión,* el *volumen del reactor, y* el *caudal de la alimentación,* de tal manera que si se desconoce una de estas magnitudes puede calcularse a partir de las otras tres.

En la Fig. 5-6 se representan estas ecuaciones de diseño y se observa que el tiempo espacial necesario para cualquier fin particular, puede calcularse siempre por integración numérica o gráfica. Sin embargo, para algunas formas cinéticas sencillas es posible (y conveniente) la integración analítica, para lo cual se sustituye en la ec. (5-17) la expresión cinética de r_A y se efectúa la integración. Algunas de las formas integradas más sencillas para flujo en pistón son las siguientes:

Reacciones homogéneas de orden cero y ε_A constante

$$k\tau = \frac{kC_{A0}V}{F_{A0}} = C_{A0}X_A \tag{5-20}$$

Reacción irreversible de primer orden, A → productos, y ε_A constante:

$$k\tau = -(1+\varepsilon_A)\ln(1-X_A) - \varepsilon_A X_A \tag{5-21}$$

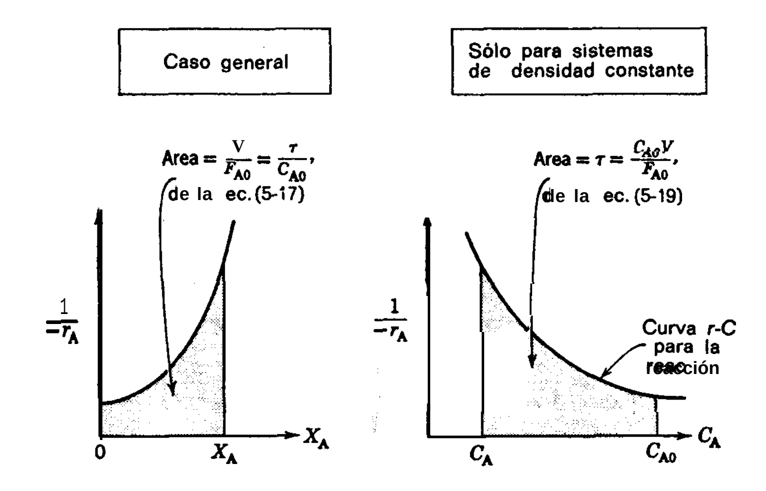


Fig. 5-6. Representación gráfica de las ecuaciones de diseño para reactor de flujo en pistón

Reacción reversible de primer orden, A $\leftrightarrows$ rR, $C_{R0}/C_{A0} = M$, ecuación cinética aproximada 0 calculada por $-r_A = k_1C_A - k_2C_R$ con conversión de equilibrio observada X_{Ae}, y ε_A constante:

$$k_1\tau = \frac{M + rX_{Ae}}{M + r}\left[-(1 + \varepsilon_A X_{Ae})\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) - \varepsilon_A X_A\right] \qquad (5\text{-}22)$$

Reacción irreversible de segundo' orden, A + B $\longrightarrow$ productos, con alimentación equimolar, o 2A $\rightarrow$ productos, y ε_A constante:

$$C_{A0}k\tau = 2\varepsilon_A(1 + \varepsilon_A)\ln(1 - X_A) + \varepsilon_A^2 X_A + (\varepsilon_A + 1)^2\frac{X_A}{1 - X_A} \qquad (5\text{-}23)$$

Cuando la densidad es constante se hace $\varepsilon_A = 0$ para obtener la ecuación de diseño simplificada.

Comparando las expresiones del Capítulo 3 para los reactores discontinuos con estas expresiones para los de flujo en pistón, encontramos:

(1) Para ***los sistemas de densidad constante*** (volumen constante para el reactor discontinuo y densidad constante para el de flujo en pistón) las ecuaciones de diseño son idénticas; t para el reactor discontinuo es equivalente a τ para los de flujo en pistón, y las ecuaciones pueden utilizarse indistintamente.

(2) Para los *sistemas de densidad variable* no existe correspondencia directa entre las ecuaciones para los reactores discontinuos y los de flujo en pistón, y debe utilizarse la ecuación adecuada para cada caso, sin que se puedan emplear indistintamente.

En los ejemplos siguientes se indica el modo de utilizar estas expresiones.

Ejemplo 6-4. **Diseño** de un reactor de flujo en pistón

Se ha encontrado que la velocidad de la reacción A $\rightarrow$ 3R en fase gaseosa **homogénea** a **215 °C**, es:

$$-r_A = 10^{-2} C_A^{1/2}, \ [\text{mol/litro} \cdot \text{seg}]$$

Calcúlese el tiempo espacial necesario para alcanzar la conversión del **80 %** a partir de una alimentación del 50 % de A y 50 % de inertes, en un reactor de flujo en pistón que opera a 215 °C y 5 atm **(C_{A0} = 0,0625 moles/litro).**

Solución. Rara esta estequiometría y con 50 % de inertes, dos volúmenes de **alimentación** gaseosa **darán** cuatro volúmenes de producto gaseoso cuando la **conversión** es completa, por consiguiente :

$$\varepsilon_A = \frac{4-2}{2} = 1$$

en cuyo caso la ecuación de diseño para flujo en pistón, **ec. (5-17),** será

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{kC_{A0}^{1/2} \left(\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}\right)^{1/2}} = \frac{C_{A0}^{1/2}}{k} \int_0^{0,8} \left(\frac{1 + X_A}{1 - X_A}\right)^{1/2} dX_A \qquad \text{(i)}$$

La integral puede evaluarse por uno de los tres **métodos** siguientes: **gráfico, numérico** o **analítico,** como indicamos a continuación.

Tabla **5-E4**

X_A	$\frac{1 + X_A}{1 - X_A}$	$\left(\frac{1 + X_A}{1 - X_A}\right)^{1/2}$
0	1	1
0,2	$\frac{1,2}{0,8} = 1,5$	1,227
0,4	2,3	1,528
0,6	4	2
0,8	9	3

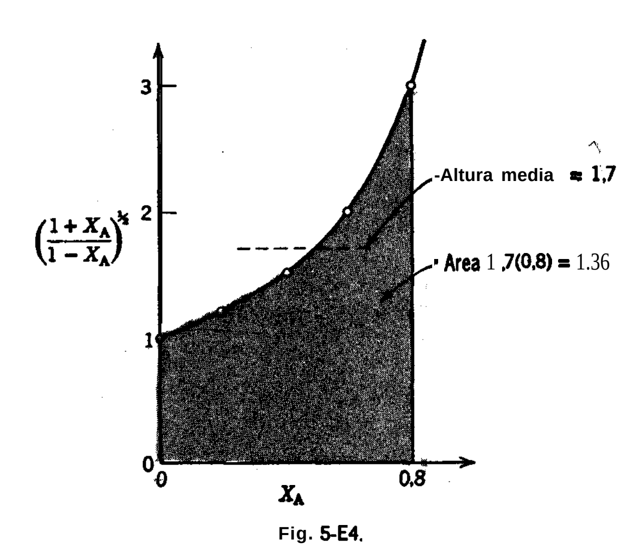


Fig. 5-E4.

Integración gráfica. En primer lugar se calcula la función a inttgrar para distintos valores de X_A (véase la Tabla 5-E4) y se representa gráficamente (véase la Fig. 5-E4). Midiendo el área comprendida bajo la curva y las ordenadas extremas, resulta:

$$\text{Area} = \int_0^{0,8} \left(\frac{1 + X_A}{1 - X_A}\right)^{1/2} dX_A = (1,70)(0,8) = 1,36$$

Znregración numérica. Empleando la regla de Simpson, aplicable a un número de intervalos iguales tomados sobre el eje X_A, obtenemos para los datos de la Tabla 5-E4:

$$\int_0^{0,8} \left(\frac{1 + X_A}{1 - X_A}\right)^{1/2} dX_A = \text{(altura media) } \textbf{(ancho } \text{total)}$$

$$= \left[\frac{1(1) + 4(1,227) + 2(1,528) + 4(2) + 1(3)}{12}\right](0,8)$$

$$= 1,331$$

Integración analítica. A partir de una tabla de integrales:

$$\int_0^{0,8} \left(\frac{1 + X_A}{1 - X_A}\right)^{1/2} dX_A = \int_0^{0,8} \frac{1 + X_A}{\sqrt{1 - X_A^2}} dX_A = \left(\text{arc sen } X_A - \sqrt{1 - X_A^2}\right)\Big|_0^{0,8} = 1,328$$

El **método** de **integración** recomendado depende de las condiciones. En este problema el **método numérico** es probablemente el más **rápido** y sencillo, a la vez que conduce a resultados **correctos** en la mayor parte de los casos.

De este modo, una vez evaluada la integral, la ec. (i) dará:

$$\tau = \frac{(0{,}0625\ \text{mol/litro})^{1/2}}{(10^{-2}\ \text{mol}^{1/2}/\text{litro}^{1/2}\cdot\text{seg})}(1{,}33) = 33{,}2\ \text{seg}$$

Ejemplo 5-5. Volumen de un reactor de flujo en pistón

La descomposición de la fosfamina en fase gaseosa homogénea transcurre a 650 °C según la reacción:

$$4PH_3(g) \rightarrow P_4(g) + 6H_2$$

con ecuación cinética de primer orden

$$-r_{PH_3} = (10/\text{hr})C_{PH_3}$$

Calcúlese el tamaño de reactor de flujo en pistón, si las condiciones de operación son 650°C y 4,6 atm; la conversión ha de ser del 80 %, y la alimentación es de 1 800 mol-g de fosfamina pura por hora.

Solución. Sea A = PH_3, R = P_4, S = H_2. Entonces la reacción sera:

$$4A \rightarrow R + 6S$$

con

$$-r_A = (10/\text{hr})C_A$$

El volumen del reactor de flujo en pistón viene dado por la ec. (5-17):

$$V = F_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A} = F_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{kC_A}$$

A presión constante

$$C_A = C_{A0}\left(\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}\right)$$

y sustituyendo

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}}\int_0^{X_A}\frac{1 + \varepsilon_A X_A}{1 - X_A}\,dX_A$$

Integrando obtenemos la ec. (5-21), o sea:

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}}\left[(1 + \varepsilon_A)\ln\frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A\right]$$

Evaluando cada uno de los términos de esta expresión, tenemos:

$$F_{A0} = 1800 \text{ mol-g}$$

$$k = 10/\text{hr}$$

$$C_{A0} = \frac{p_{A0}}{RT} = \frac{4.6 \text{ atm}}{(0{,}082 \text{ atm} \cdot \text{lit/mol-g} \cdot {}^\circ\text{K})(923^\circ\text{K})} = 0{,}0607 \text{ mol-g/litro}$$

$$\varepsilon_A = \frac{7-4}{4} = 0.75$$

$$X_A = 48$$

Por consiguiente, el volumen del reactor será:

$$V = \frac{1800 \text{ mol-g/hr}}{(1\,0/\text{hr})(0{,}0607 \text{ mol-g/litro})}\left[(1 + 0{,}75) \ln \frac{1}{0{,}2} - 0{,}75(0{,}8)\right] = 6.560 \text{ litros}$$

Ejemplo 5-6. Ensayo de una ecuación cinética en un reactor de flujo en pistón

Se supone que la reacción gaseosa entre A, B y R es elemental reversible de la forma:

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R$$

y para comprobarlo se planifican experiencias en un reactor isotérmico de Rujo en pistón.

a) Dedúzcase la ecuación de diseño para condiciones isotérmicas con esta expresión cinética, y una alimentación constituida por A, B, R, e inertes.

b) Indíquese cómo ha de ensayarse esta ecuación para una alimentación equimolar de A y B.

Solución. Alimentación constituida por A, B, R e *inertes.* Para esta reacción elemental la velocidad es:

$$-r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_R = k_1 \frac{N_A}{V}\frac{N_B}{V} - k_2 \frac{N_R}{V}$$

A presión constante, basándonos en la expansión y en la conversión de la sustancia A:

$$-r_A = k_1 \frac{N_{A0} - N_{A0}X_A}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} \frac{N_{B0} - N_{A0}X_A}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} - k_2 \frac{N_{R0} + N_{A0}X_A}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

Haciendo $M = C_{B0}/C_{A0}$, $M' = C_{R0}/C_{A0}$, tenemos:

$$-r_A = k_1 C_{A0}^2 \frac{(1 - X_A)(M - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)^2} - k_2 C_{A0} \frac{M' + X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$$

Entonces, la ecuación de diseño para los reactores de flujo en pistón, ec. (5-17), es:

$$\tau = C_{A0}\int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = \int_0^{X_{Af}} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^2\, dX_A}{k_1 C_{A0}(1 - X_A)(M - X_A) - k_2(M' + X_A)(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

En esta expresión, la presencia de inertes en la alimentación se refleja en el valor de ε_A

b) Alimentación equimolecular de A y B. Para $C_{A0} = C_{B0}$, $C_{R0} = 0$ y sin inertes, tenemos: $M = 1$, $M' = 0$ y $\varepsilon_A = -0,5$. Entonces, la expresión del apartado a) se reduce a:

$$\tau = \int_0^{X_{Af}} \frac{(1 - 0,5X_A)^2\, dX_A}{k_1 C_{A0}(1 - X_A)^2 - k_2 X_A(1 - 0,5X_A)}$$

Disponiendo de V, v y X_{Af} para una serie de experiencias, se evalúan separadamente ambos miembros de la ec. (i) y se construye la gráfica de la figura 5-E6. Si los datos se distribuyen sobre una línea recta, se puede afirmar que el esquema cinético sugerido es satisfactorio.

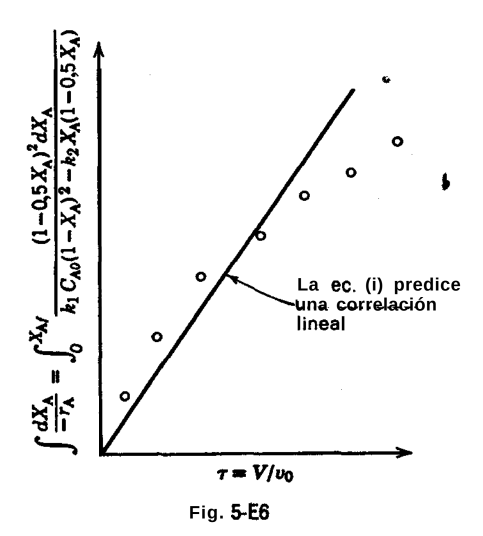


Fig. 5-E6

Tiempo de permanencia y tiempo espacial para sistemas fluyentes

Para observar la diferencia entre el tiempo de permanencia (o tiempo medio de residencia) y el tiempo espacial para un reactor de flujo, consideremos los siguientes casos sencillos representados en la Fig. 5-7.

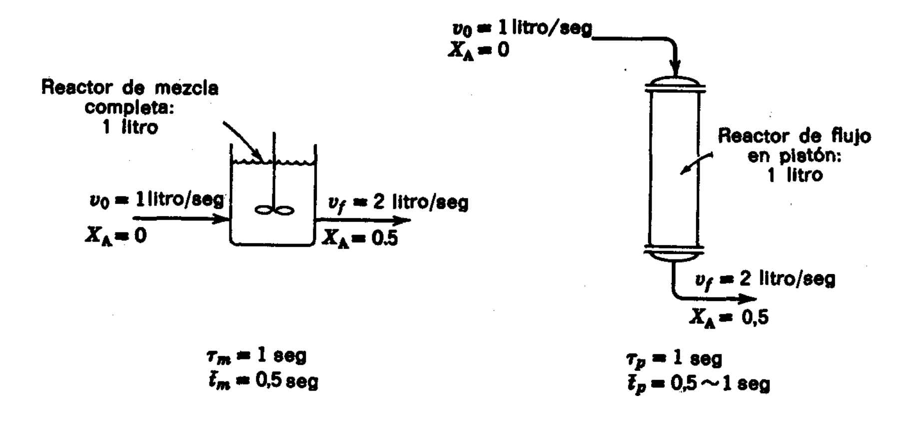


Fig. 57. Esquema representativo de la diferencia sntre τ y $\bar{t}$ para la reacción de fase gaseosa $A \rightarrow 3R$.

Caso 1. Supongamos que en un reactor de mezcla completa se introduce con un caudal de 1 litro/seg, un reactante gaseoso A. La estequiometría es $A \rightarrow 3R$, la conversión es del 50 %, y el caudal de salida es de 2 litros/seg. El tiempo espacial para este caso, es por definición:

$$\tau_{\text{mezcla}} = \frac{V}{v_0} = \frac{1 \text{ litro}}{1 \text{ litro/seg}} = 1 \text{ seg}$$

Sin embargo, como cada elemento de fluido se expansiona al doble de su volumen inmediatamente después de entrar en el reactor, el tiempo de permanencia o tiempo medio de residencia es

$$\bar{t}_{\text{mezcla}} = \frac{V}{v_0(1 + \varepsilon_A X_A)} = \frac{V}{v_f} = \frac{1 \text{ litro}}{2 \text{ litros/seg}} = \tfrac{1}{2} \text{ seg}$$

Caso 2. Supongamos que se aplicar las condiciones anteriores para un reactor de flujo en pistón. Entonces, por definición, el tiempo espacial sigue siendo:

$$\tau_{\text{pistón}} = \frac{V}{v_0} = \frac{1 \text{ litro}}{1 \text{ litro/seg}} = 1 \text{ seg}$$

Sin embargo, como el gas a su paso a través del reactor de flujo en pistón se va expansionando progresivamente (no se expansiona inmediatamente a la entrada ni a la salida) resulta:

$$\bar{t}_{\text{pistón}} = \tfrac{1}{2} \sim 1 \text{ seg}$$

El valor adecuado del tiempo de permanencia se determina de acuerdo con la cinética particular del sistema.

Caso 3. Si se tratase de un sistema en fase líquida (no en fase gaseosa) la expansión sería despreciable, y saldría 1 litro por cada litro que entrase; por consiguiente, el tiempo de permanencia y el tiempo espacial serían idénticos, es decir:

$$\bar{t} = \tau = 1 \text{ seg}$$

Estos ejemplos muestran que, en general, $\bar{t}$ y τ no son idénticos. ¿Cuál es la magnitud que debe emplearse en el diseño para reactores de flujo en estado estacionario? Para sistemas discontinuos es el tiempo de reacción; por consiguiente, para sistemas fluyentes podríamos suponer, por analogía, que el tiempo de permanencia sería la magnitud adecuada. Sin embargo, el tiempo de permanencia no aparece nunca en las ecuaciones de diseño para sistemas fluyentes deducidas en este capítulo, ecs. (5-11) a (5-19), mientras que se observa que el tiempo espacial o V/F_{A0} aparece siempre. Por lo tanto, τ o V/F_{A0} es la magnitud adecuada para el diseño de sistemas fluyentes.

Los ejemplos sencillos indicados anteriormente muestrah que en el caso especial de un fluido de densidad constante, el tiempo espacial es equivalente al tiempo de permanencia, por lo tanto estos términos pueden utilizarse indistintamente. Este caso especial incluye prácticamente todas las reacciones en fase líquida. Sin embargo, para fluidos de densidad variable, por ejemplo, reacciones gaseosas no isotérmicas o reacciones gaseosas en las que cambia el número de moles, deberá hacerse la distinción entre τ y $\bar{t}$, y utilizar la magnitud más adecuada para cada caso.

REFERENCIA

Pease, R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 3470 (1929).

PROBLEMAS

5-1. Se desconoce la ecuación cinética de la reacción en fase gaseosa 2A = R + 2S. Si se necesita una velocidad espacial de 1/min para la conversión del 90 % de A en un reactor de flujo en pistón, calcúlese:

a) el tiempo espacial

b) el tiempo medio de residencia o tiempo de permanencia del fluido en el reactor.

5-2. En un reactor discontinuo, operando en condiciones isotérmicas, séconvierte el 70 % de un reactante líquido en 13 minutos. Calcúlese el tiempo espacial, la velocidad espacial y el tiempo de permanencia necesarios para efectuar esta conversión

a) en un reactor de flujo en pistón

b) en un reactor de mezcla completa.

5-3. En un reactor discontinuo se planifica la **conversión** de A en R. La reacción se efectúa en fase líquida; la estequiometría es A $\rightarrow$ R; y la velocidad de reacción 'es la indicada en la Tabla **5-P3.** Calcúlese el tiempo que ha de reaccionar cada carga para que la concentración descienda de C_{A0} = **1,3 mol/litro** a C_{Af} = **0,3 mol/litro**

Tabla **5-P3**

C_A, mol/litro	$-r_A$ mol/litro·min
0,1	0,1
0,2	0,3
0,3	0,5
0,4	0,6
0,5	0,5
0,6	0,25
0,7	0,10
0,8	0,06
1,0	0,05
1,3	0,045
2,0	0,042

5-4. Calcúlese el **tamaño** del reactor de flujo en pistón para alcanzar la conversión del **80 %** con una alimentación de 1000 **mol A/hr** (C_{A0} = **1,5 mol/litro**), Para **la reacción** de1 **problema** (5-3).

5-5. a) Para la reacción del problema (5-3) calcúlese el **tamaño** del reactor de mezcla completa necesario Para alcanzar la conversión del 75 % con una alimentación de 1000 mol **A/hr** (C_{A0} = **1,2 mol/litro**).

b) Repítase el apartado *a* si se duplica el caudal de la **alimentación,** es decir, para tratar 2000 mol **A/hr** (C_{A0} = **1,2** mol/litro).

c) Repítase el apartado *a* si C_{A0} = **2,4 mol/litro,** manteniendo la alimentación de 1000 mol **A/hr,** y C_M = **0,3 mol/litro.**

5-6. En un reactor de mezcla completa de 1 litro de volumen entran dos corrientes de alimentación gaseosa: una contiene el componente A (C_{A0} = **0,01 mol/litro**) y su caudal es de 1 **litro/min;** y la otra contiene el componente B (C_{B0} = **0,02 mol/litro**) y su caudal es de 3 **litros/min.** En la reacción se forman una serie de productos R, **S,** T... El caudal de salida es de **6 litros/min,** y el análisis de esta corriente muestra que C_{Af}=**0,0005 mol/litro** y C_{Bf}=**0,001 mol/litro.** Todos los caudales están medidos a la temperatura y presión constantes del reactor. Calcúlese la velocidad de **reacción** de A **y** la velocidad de formación de R.

5-7. En un reactor de mezcla completa se efectúa la **reacción** en fase líquida **homogénea**

$$A \rightarrow R, \qquad -r_A = kC_A^2$$

y tiene lugar una conversión del **50 %.**

a) Calcúlese la conversión si el reactor se sustituye por otro seis veces mayor, sin modificar las demás condiciones.

b) Calcúlese la **conversión** si se sustituye el reactor primitivo de mezcla completa por un reactor de flujo en pistón de igual **tamaño,** sin modificar las demás condiciones.

5-8. Hemos calculado que el **tamaño** de un reactor de flujo en pistón necesario para un fin determinado (99 % de conversión de la alimentación de A puro) era 32 litros, suponiendo que la estequiometría era A $\rightarrow$ R para una reacción de primer orden en fase gaseosa. Sin embargo, la estequiometría de la reacción es A $\rightarrow$ 3R. Calcúlese el volumen de reactor necesario para la **este**quiometria correcta.

5-9. En un reactor de mezcla completa entra continuamente una corriente A de un hidrocarburo de peso molecular elevado y se somete a craqueo térmico a temperatura elevada (reacción homogénea en fase gaseosa) dando una serie de sustancias de peso molecular más bajo, que englobamos en la denominación general de R. La estequiometría se aproxima a A $\rightarrow$ **5R.** Modificando el caudal de alimentación se obtienen las distintas intensidades de craqueo dadas a continuación

F_{A0}, **milimol/h**	300	1000	3000	5000
$C_{A,\ salida}$, milimolilitro	16	30	50	60

El volumen desocupado del reactor es V = **0,1** litro y a la temperatura del reactor la concentración de **la** alimentación es C_{A0} = 100 **milimol/litro**. Dedúzcase una ecuación cinética que represente la reacción de craqueo.

5-10. Supongamos que en el problema anterior la variación de densidad es despreciable, es decir ε_A = 0. Determínese el orden de reacción y la ecuación cinética.

Nora. La comparación de los órdenes de reacción de estos dos problemas nos pondrán de manifiesto el error cometido al despreciar el factor ε_A.

Tabla 5-PII

Concentración de A, **mol/litro**		Tiempo de permanencia, **seg**
A la entrada	En la corriente de salida	
2,00	**0,65**	300
2,00	**0,92**	240
2,00	**1,00**	220
1,00	**0,56**	110
1,00	**0,37**	360
0,48	**0,42**	24
0,48	**0,28**	200
0,48	**0,20**	560

5-11. En un reactor experimental de mezcla, se estudió la descomposición en fase acuosa de A, obteniéndose los resultados de la Tabla 5-P 11, correspondientes a experiencias en estado estacionario.

Calcúlese el tiempo de residencia necesario para obtener la conversión del 75 % del reactante con una alimentación C_{A0} = 0.8 mol/litro:

a) en un reactor de flujo en pistón
b) en un reactor de mezcla completa

5-12. A partir de los siguientes datos, dedúzcase la ecuación cinética para la descomposición en fase gaseosa A → R + S que se efectúa isotérmicamente en un reactor de mezcla completa

NP de la experiencia	1	2	3	4	5
τ basado en las condiciones de la alimentación, seg	0,423	5,10	13,5	44,0	192
X_A (para C_{A0} = 0,002 mol/litro)	0,22	0,63	0,75	0,88	0,96

5-13. La reacción homogénea en fase gaseosa A → 3R se ajusta a una cinética de segundo orden. Para un caudal de alimentación de 4 m^3/h de A puro a 5 atm y 350 °C se obtiene una conversión del 60 % de la alimentación en un reactor experimental constituido por un tubo de 2,5 centímetros de diámetro y 2 metros de longitud. En una instalación comercial se han de tratar 320 m^3/h de una alimentación constituida por 50 % de A y 50 % de inertes, a 25 atm y 350 °C para obtener una conversión del 80 %.

a) ¿Cuántos tubos se necesitan, de 2,5 centímetros de diámetro y 2 metros de longitud?
b) ¿Deben situarse en serie o en paralelo?

Supóngase flujo en pistón, despréciese la perdida de presión, y admítase que el gas presenta comportamiento ideal.

5-14. HOLMES: Dice Vd. que la última vez que le han visto estaba vigilando esta tinaja...

SIR BOSS: Querrá Vd. decir «reactor de mezcla completa con rebosadero», Mr. Holmes.

HOLMES: Debe disculpar mi ignorancia con respecto a la particular jerga técnica, Sir Boss.

SIR BOSS: De acuerdo, pero Vd. debe encontrar a «Embebido», Mr. Holmes. Se comportaba de modo extraño, siempre estaba mirando fijamente hacia el interior del reactor, respirando profundamente y relamiendose los labios. Era nuestro mejor operario; desde que falta la conversión del googliox ha descendido del 80 % al 75 %.

HOLMES: (Golpeando *perezosamente la tinaja).* A propósito, ¿qué ocurre dentro de la tinaja?

SIR BOSS: Una reacción elemental de segundo orden entre el etanol y el googliox, si Vd. entiende lo que quiero decir. Por supuesto, se mantiene un gran exceso de alcohol, en la proporción de 100 a 1, y...

HOLMES: *(Interrumpiéndole).* Hemos investigado su posible paradero en la ciudad, y no encontramos ninguna pista.

SIR BOSS: *(Limpiándose las lágrimas).* Si regresara «Embebido» le aumentaríamos el sueldo unos dos peniques por semana.

DR. WATSON: Discúlpeme, ¿puedo hacer una pregunta?

HOLMES: ¿Qué pregunta, Watson?

DR. WATSON: ¿Qué capacidad tiene la tinaja, Sir Boss?

SIR BOAS: 450 litros y siempre la mantenemos llena hasta el borde; por esto le llamamos reactor de rebosadero. Estamos trabajando siempre a plena carga, que resulta, como Vd. sabe, lo mas provechoso.

HOLMES: Bien, mi querido Watson, hemos de admitir que estamos en un atolladero, no disponemos de pistas aprovechables.

DR. WATSON: ¡Ah!, pero ahí es en donde está Vd. equivocado, Holmes. *(Volviéndose hacia el gerente).* «Embebido» era muy corpulento, pesaba unos 115 Kg, ¿verdad?

SIR BOSS: Claro que si, ¿cómo lo supo?

HOLMES : (Con *sorpresa).* Asombroso, mi querido Watson.

DR. WATSON: *(Modestamente).* Elemental, Holmes. Tenemos todas las pruebas para deducir lo que le ocurrió al alegre muchacho, pero antes de nada, ¿podrían traerme sales aromáticas?

Con Sherlock Holmes y Sir Boss esperando impacientemente, el Dr. Watson se apoyó en la tinaja, llenó lenta y cuidadosamente su pipa, y con perfecto sentido de lo dramático, la encendió. Aquí finaliza nuestra historia.

a) ¿Qué iba a manifestar, de un momento a otro, el Dr. Watson, y cómo llegó a esta conclusión?

b) ¿Por que nunca lo hizo?

5-15. Se han obtenido los datos de la Tabla 5-P15 en la descomposición de reactante A en fase gaseosa en un reactor discontinuo de volumen constante a 100 “C.

La estequiometría de la reacción es 2 A→ R + S. Calcúlese el tamaño de reactor de flujo en pistón (en litros) para que, operando a 100 °C y 1 atm, pueda tratar 100 moles de A/hr de una alimentación que contiene 20 % de inertes, para obtener una conversión del 95 % de A.

Tabla 5-P15

t, sec	p_A, atm	t, sec	p_A, atm
0	1,00	140	0,25
20	480	200	0,14
40	0,68	260	0,08
60	0,56	330	0,04
80	0,45	420	0,0[illegible]
loo	0,37		

516. Para efectuar la reacción indicada *en* el problema anterior se emplea un tanque de 208 litros, que puede considerarse como un reactor de mezcla completa. Para idénticas condiciones de la alimentación y funcionamiento, calcúlese la conversión de A que puede lograrse en este reactor.

5-17. Se ha estudiado una reacción química en fase acuosa en un sistema a escala de laboratorio en flujo estacionario. El reactor es un recipiente que contiene 5 litros de líquido perfec-

tamente agítado y de composición uniforme. La estequiometría de la reacción es $A \rightarrow 2R$. y el reactante A se introduce con la concentración de 1 mol/litro. Los resultados de la investigación experimental se resumen en la Tabla 5-P17. Dedúzcase una expresión cinética para esta reacción.

Tabla 5-P17

Experiencia	Velocidad de alimentación cm^3/seg	Temperatura del ensayo °C	Concentración de R en el flujo saliente mol/litro
1	2	13	1,8
2	15	13	1,5
3	15	84	1,8

5-18. La reacción en fase gaseosa homogénea $A \rightarrow 2B$ se efectúa a 100 "C a la presión constante de 1 atm en un reactor discontinuo experimental, obteniendose los datos de la Tabla 5-P18 cuando se parte de A puro. Calcúlese el tamaño del reactor de flujo en pistón operando a 100 °C y 10 atm con una conversión del 90 % de A para un caudal de alimentación de 10 mol/seg conteniendo 40 % de inertes.

Tabla 5-P18

Tiempo, min	V/V_0	Tiempo, min	V/V_0
0	1,00	8	1,82
1	1,20	9	1,86
2	1,35	10	1,88
3	1,48	11	1,91
4	1,58	12	1,92
5	1,66	13	1,94
6	1,72	14	1,95
7	1,78		

5-19. Dedúzcase la ecuación cinética para la descomposición de A a partir de los resultados de las experiencias cinéticas hechas en un reactor de mezcla completa y flujo estacionario (Tabla 5-P19).

Tabla' **5-P19**

Concentración del líquido A en la alimentación, mol/litro	Concentración de A en el reactor, mol/litro	Tiempo medio de permanencia del fluido en el reactor, seg	Temperatura, °C
1,0	0,4	220	44
1,0	0,4	100	57
1,0	0,4	30	77
1,0	0,1	400	52
1,0	0,1	120	72
1,0	0,1	60	34

5-20.* A 600°K la reacción en fase gaseosa

$$C_2H_4 + Br_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C_2H_4Br_2$$

tiene de coeficientes cinéticos

$$k_1 = 500 \text{ litros/mol·hr}$$
$$k_2 = 0{,}032 \text{ h}^{-1}$$

Si un reactor de flujo en pistón se alimenta con 600 m^3/h de un gas que contiene 60 % de Br_2, 30 % de C_2H_4 y 10 % de inertes en volumen, a 600 °K y 1,5 atm, calculese *a)* la conversión fraccional máxima posible de C_2H_4 en $C_2H_4Br_2$; *b)* el volumen de reactor necesario para obtener el 60 % de esta conversión máxima.

5-21. Se ha encontrado que la reacción

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + NaHCO_3 \rightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + NaCl + CO_2$$

etilenclorhidrina — etilenglicol

* Los problemas 5-20, 5-22 y 14-10 se han tomado directamente o con ligeras modificaciones de los problemas dados *en Chemical Engineering Problems*, 1946, editados por «Chemical Engineering Education Projects Committee», American Institute of Chemical Engineers, 1955.

es elemental; con coeficiente cinético k= 5,2 litros/mol·h a 82 °C. Basándonos en estos datos, hemos de construir una instalación piloto para determinar la viabilidad económica de producir etilenglicol, partiendo de dos alimentaciones disponibles: una con solución acuosa de bicarbonato sódico de concentración 15 % en peso, y otra con solución acuosa de etilenclorhidrina de concentración 30 % en peso.

a) ¿Qué volumen de reactor tubular (flujo en pistón) producirá 20 Kg/h de etilen-glicol con una conversión del 95 % para una alimentación equimolar, obtenida por mezcla intima de cantidades apropiadas de las dos corrientes disponibles?

b) ¿Qué tamaño de reactor de mezcla completa se necesita para la misma alimentación, conversión y velocidad de producción que en el apartado a)?

Supónganse todas las operaciones a 82 °C, a cuya temperatura la densidad relativa de la mezcla del fluido reaccionante es de 1,02.

5-22. El trabajo experimental de Pease (1929) indica que la polimerización pirolítica del acetileno en fase gaseosa se ajusta a una ecuación cinética de segundo orden, y transcurre de tal manera que 0,009 del acetileno se convierte en un complejo tetrámero intermedio, $4\ C_2H_2 \rightarrow (C_2H_2)_4$, en 1 segundo a 550 °C y 1 atm. A partir de esta información se hace una estimación del funcionamiento de la instalación. La unidad disponible consta de cinco hornos tubulares idénticos, con 47 tubos cada uno; los tubos tienen 3,5 m de longitud y 5 cm de diámetro intemo. Las cinco unidades operan de modo continuo en paralelo, se alimentan con gas a 20 atm y se mantienen a una temperatura tal que la reacción puede considerarse que se efectúa isotérmicamente a 550 °C. El caudal total de alimentación del gas a la instalación ha de ser 1000 m^3/h, medido a 20 atm y 550 °C. El análisis del gas de alimentación da 80 % en volumen de acetileno y 20 % en volumen de inertes. Para la estimación puede despreciarse la caída de presión en el sistema, y puede suponerse aplicable la ley de los gases ideales.

a) Calcúlese el caudal de producción del complejo tetrámero para el total de la planta en kg/hora.

b) Si las cinco unidades están operando en serie, calcúlese. el caudal de alimentación del gas que puede emplearse, si la conversión fracciona1 del acetileno es la misma que en la parte a).

6

Diseño para reacciones simples

Hay muchas maneras de someter un fluido a un proceso: en un reactor discontinuo o en un reactor de flujo, en un conjunto de reactores con posibilidad de que entre etapas se introduzca alimentación o haya intercambio de calor, en un reactor con recirculación del producto empleando distintas condiciones y relaciones de alimentación, etc. ¿Qué esquema utilizaremos? Han de tenerse en cuenta numerosos factores para responder a esta pregunta: por ejemplo, el tipo de reacción, la escala de producción, el coste de los aparatos y el de su funcionamiento, la seguridad, la estabilidad y flexibilidad de operación, la duración prevista de los aparatos, el tiempo supuesto de la fabricación del producto, y la convertibilidad del equipo para diferentes condiciones de operación o para nuevos procesos. Dada la amplia variedad de sistemas posibles y los muchos factores a considerar, no es de esperar una fórmula directa que dé la instalación óptima. Para la selección del diseño mas adecuado es necesaria la experiencia, el criterio técnico y un conocimiento profundo de las características de los distintos sistemas de reactores. La elección final ha de venir determinada por la economía global del proceso.

El sistema reactor seleccionado influirá sobre la economía del proceso ya que determina el tamaño de las unidades necesarias y fija la distribución de los productos. El primer factor, tamaño del reactor, puede variar en una escala de 1 a 100 para los distintos diseños a considerar, mientras que el segundo factor, la distribución de los productos, es probablemente el aspecto más importante cuando se pueda variar y controlar.

En este capítulo estudiamos el diseño para ***reacciones simples,*** es decir, aquellas reacciones cuyo transcurso puede describirse y seguirse adecuadamente empleando solamente una expresión cinética, además de las que se refieren a la estequiometría y al equilibrio, Para estas reacciones la distribución del producto es fija, y el factor más importante para la comparación de distintos diseños es el tamaño del reactor. Efectuamos ademas un estudio comparativo entre los tamaños de varios sistemas de reactores ideales simples y múltiples. Después introducimos el concepto

de reactor con recirculación y deducimos sus ecuaciones de diseño. Finalmente estudiamos un tipo especial, las reacciones autocatalíticas.

El diseño para reacciones múltiples, en las que la distribución de los productos es el factor más importante, se estudia en el Capítulo siguiente.

COMPARACIÓN DE TAMAÑOS EN SISTEMAS DE UN SOLO REACTOR

Reactor discontinuo

Antes de comparar los sistemas de reactores de flujo, consideremos brevemente el reactor discontinuo. Este reactor tiene la ventaja del pequeño coste de instalación y la flexibilidad de funcionamiento (puede pararse de modo fácil y rápido). Tiene la desventaja del elevado coste de funcionamiento y mano de obra; el tiempo invertido para la carga, descarga y limpieza es considerablemente grande, y el control de calidad del producto es deficiente. En consecuencia, podemos afirmar que, en general, el reactor discontinuo sólo es adecuado para la producción de pequeñas cantidades de sustancias o para la producción de muchas sustancias diferentes en el mismo aparato. Por el contrario, el proceso continuo es casi siempre más económico para el tratamiento químico de grandes cantidades de sustancias.

Con respecto al tamaño de los reactores, la comparación de las ecs.(5-4) y (5-19) para un fin determinado y para $\varepsilon = 0$, muestra que un elemento de fluido reacciona durante el mismo tiempo en un reactor discontinuo y un reactor de flujo en pistón; por consiguiente, han de tener el mismo volumen. Naturalmente que si se considera la producción' a largo plazo se ha de corregir el tamaño calculado en el primer caso para tener en cuenta el tiempo de paro entre cargas. Podemos así relacionar fácilmente las capacidades de funcionamiento del reactor de flujo discontinuo con el reactor de flujo en pistón.

Comparación entre el reactor de mezcla completa y el de flujo en pistón, para reacciones de primer y segundo orden

La relación de tamaños entre los reactores de mezcla completa y los de flujo en pistón, para un fin determinado, depende de la extensión de la reacción, de la estequiometría, y de la forma de la ecuación cinética. En el caso general, la comparación de las ecs. (5-11) y (5-17) nos da la relación de tamaños. Vamos a hacer esta comparación para el amplio tipo de reacciones que se ajustan aproximadamente a la ecuación cinética de orden *n:*

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = kC_A{}^n$$

en la que *n* varía desde cero hasta tres. Para flujo en mezcla completa, la ec. (5-11) da :

$$\tau_m = \left(\frac{C_{A0}V}{F_{A0}}\right)_m = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}}\frac{X_A(1+\varepsilon_A X_A)^n}{(1-X_A)}$$

mientras que para reactores de flujo en pistón, la ec. (5-17) conduce a:

$$\tau_p = \left(\frac{C_{A0}V}{F_{A0}}\right)_p = C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A} = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}}\int_0^{X_A}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^n\,dX_A}{(1-X_A)^n}$$

Dividiendo miembro a miembro ambas expresiones, tenemos :

$$\frac{(\tau C_{A0}^{n-1})_m}{(\tau C_{A0}^{n-1})_p} = \frac{\left(\dfrac{C_{A0}{}^n V}{F_{A0}}\right)_m}{\left(\dfrac{C_{A0}{}^n V}{F_{A0}}\right)_p} = \frac{\left[X_A\left(\dfrac{1+\varepsilon_A X_A}{1-X_A}\right)^n\right]_m}{\left[\displaystyle\int_0^{X_A}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^n}{(1-X_A)^n}dX_A\right]_p} \qquad (6\text{-}1)$$

Si la densidad permanece constante, o sea si $\varepsilon = 0$, integrando resulta:

$$\frac{(\tau C_{A0}^{n-1})_m}{(\tau C_{A0}^{n-1})_p} = \frac{\left[\dfrac{X_A}{(1-X_A)^n}\right]_m}{\left[\dfrac{(1-X_A)^{1-n}-1}{n-1}\right]_p}, \qquad n \neq 1$$

o bien (6-2)

$$\frac{(\tau C_{A0}^{n-1})_m}{(\tau C_{A0}^{n-1})_p} = \frac{\left(\dfrac{X_A}{1-X_A}\right)_m}{-\ln(1-X_A)_p}, \qquad n = 1$$

En la Fig. 6-1 se representan en forma gráfica las ecs. (6-1) y (6-2), lo que proporciona una comparación rápida entre el comportamiento de los reactores de flujo en pistón y mezcla completa. Para iguales composiciones y caudales de alimentación (C_{A0} y F_{A0}) en ambos tipos de reactores, la ordenada de esta representación da directamente la relación entre el volumen del reactor de mezcla completa y el de flujo en pistón, para cualquier conversión dada. De la Fig. 6-1 se deduce lo siguiente:

1. Para cualquier fin determinado y para todos los órdenes positivos de reacción, el reactor de mezcla completa es siempre mayor que el reactor de flujo en pistón. La relación de volúmenes aumenta con el orden y para reacciones de orden cero el tamaño del reactor es independiente del tipo de flujo.

2. Cuando la conversión es pequeña el comportamiento del reactor está sólo ligeramente afectado por el tipo de flujo, la relación de volúmenes tiende a uno cuando la conversión tiende a cero. Esta relación aumenta muy rápidamente cuando la conversión es alta; por consiguiente, si la conversión ha de ser alta será muy importante conocer la representación adecuada del tipo de flujo.

3. La variación de densidad durante la reacción afectará al diseño; sin embargo, en general, su importancia es secundaria en comparación con la de los distintos tipos de flujo. La expansión (o disminución de densidad) durante la reacción hace que aumente la relación de volúmenes, o en otras palabras, disminuye la eficacia del reactor de mezcla completa con respecto al reactor de

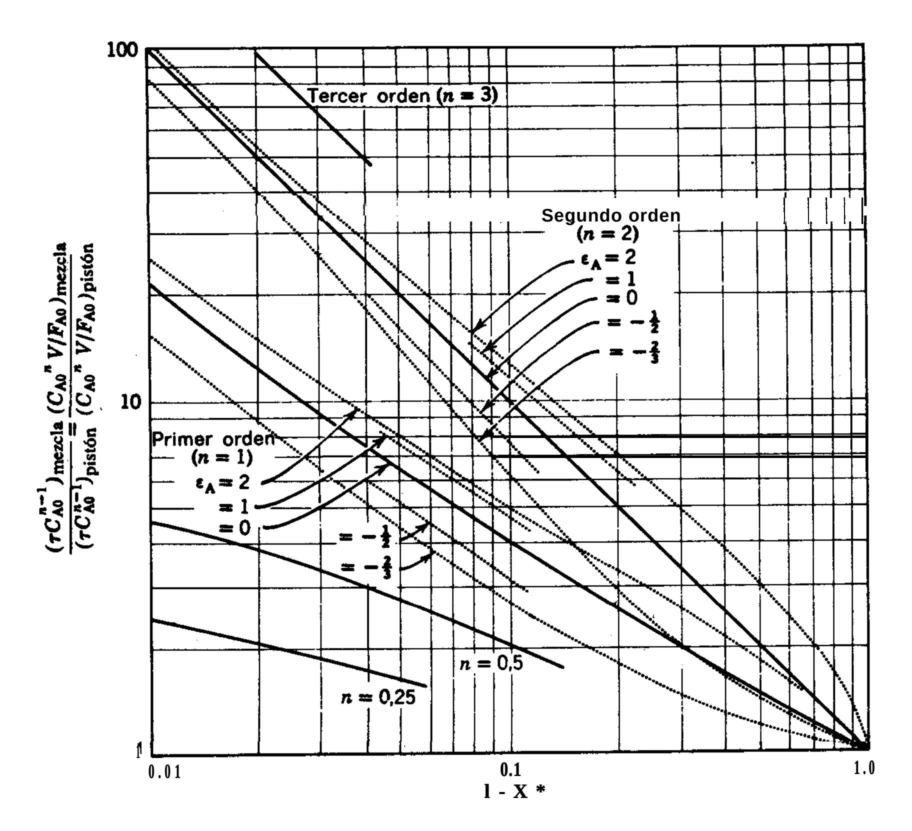


Fig. 6-1. Comparación del diseño de un reactor de mezcla completa y un reactor de flujo en pistón para la reacción de orden n. $A \rightarrow$ productos, $-r_A = kC_A^n$. La ordenada será la relación de volúmenes V_m/V_p o de tiempos espaciales τ_m/τ_p si se emplean las mismas cantidades de idéntica alimentación.

flujo en pistón; el aumento de densidad durante la reacción actúa en sentido contrario.

Las Figs. 6-5 y 6-6 muestran estas mismas curvas para reacciones de primer y segundo orden con $\varepsilon = 0$, pero también incluyen líneas de trazos que representan valores constantes del grupo adimensional de la velocidad de reacción, o módulo de reacción, definido como

$k\tau$ para reacciones de primer orden

$kC_{A0}\tau$ para reacciones de segundo orden

$kC_{A0}^{n-1}\tau$ para reacciones de orden n

Con estas líneas podemos comparar diferentes tipos de reactores, tamaños de reactores, y grados de conversión.

En el Ejemplo 6-1 se indica el modo de utilizar estas gráficas.

Variación de la relación de reactantes para reacciones del segundo orden

Las reacciones de segundo orden de dos componentes y del tipo

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \text{productos}, \quad M = C_{B0}/C_{A0}$$
$$-r_A = -r_B = kC_AC_B \tag{3-13}$$

se comportan como reacciones de segundo orden de un solo componente cuando la relación de reactantes es la unidad. Es decir:

$$-r_A = kC_AC_B = kC_A^2 \quad \text{cuando } M = 1 \tag{6-3}$$

Por otra parte, cuando se emplea un gran exceso de reactante B su concentración no varía apreciablemente ($C_B \cong C_{B0}$) y la reacción se aproxima en su comportamiento a la de primer orden con respecto al componente limitante A, o sea:

$$-r_A = kC_AC_B = (kC_{B0})C_A = k'C_A \quad \text{cuando } M \gg 1 \tag{5-4}$$

Por lo tanto, en la Fig. 6-1 y en función del componente limitante A, la relación de tamaños entre los reactores de mezcla completa y flujo en pistón viene representada por la región comprendida entre las curvas de primer y segundo orden.

Generalmente es más económico utilizar cantidades molares desiguales de los dos componentes activos de la alimentación, por lo que respecta al costo de los reactantes y de los aparatos (tamaño de reactor). Este factor también influye en el costo de separación de los productos de los reactantes que no han reaccionado. Por lo tanto, es importante incluir como variable la relación molar de la alimentación para encontrar las condiciones óptimas globales de operación. En los problemas indicados al final del capítulo se considera esta circunstancia.

Comparación gráfica general

Para las reacciones con velocidad arbitraria pero conocida, las eficacias de funcionamiento de los reactores de mezcla completa y de flujo en pistón se comparan mejor empleando las Figs. 5-4 y 5-6, como se muestra en la Fig. 6-2. La relación entre las dos áreas sombreadas es igual al cociente de los tiempos espaciales necesarios en estos dos reactores.

La curva de velocidad representada en la Fig. 6-2 es característica de un amplio tipo de reacciones cuyas velocidades disminuyen constantemente a medida que se acercan al equilibrio (este tipo incluye todas las reacciones de orden n, con $n > 0$).

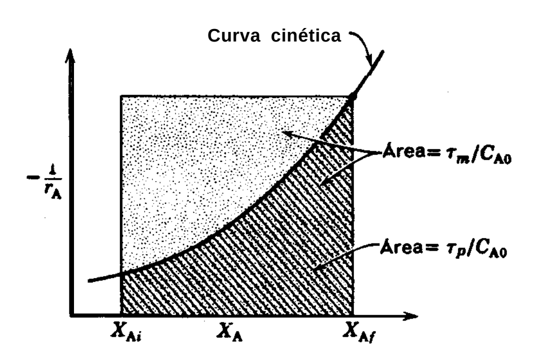


Fig. 6-2. Comparación del diseño de los reactores de mezcla completa y de flujo en pistón, para cualquier cinética de reacción.

Para estas reacciones puede observarse que el flujo en mezcla completa necesita siempre un volumen mayor que el flujo en pistón, para un fin determinado.

Ejemplo 6-1. Determinación de las características de un reactor a partir de las **gráficas** de **diseño**

La reacción en fase acuosa A + B → productos, de ecuación cinética

$$-r_A = (500 \text{ litros/mol . min}) C_A C_B$$

se efectúa en un reactor tubular experimental (suponiendo flujo en pistón) en las condiciones siguientes:

Volumen del reactor = V = 0,1 litros
Caudal volumétrico de la alimentación, v = 0.05 litros/min.
Concentración de los reactantes en la alimentación, C_{A0} = C_{B0} = 0.01 mol/litros.
Calcúlese:

a) La conversión fracciona1 de los reactantes.

b) El tamaño del reactor de tanque con agitación (suponiendo flujo en mezcla completa) para la misma conversión que ea el apartado a).

c) La conversión lograda en un reactor de mezcla completa del mismo tamaño que el reactor de flujo en pistón.

Solución. Para una alimentación equimolar podemos considerar que esta reacción es de segundo orden, del tipo

$$A \rightarrow \text{productos}, \quad -r_A = kC_A^2$$

a la que se aplican las gráficas de diseño de las Figs. 6-1 y 6-6.

El esquema de la Fig. 6-El muestra cómo se emplean estas gráficas.

a) **Conversión *para flujo* en *pistón*.** El tiempo espacial es:

$$\tau = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{V}{v} = \frac{0.1 \text{ litro}}{0{,}05 \text{ litro/min}} = 2 \text{ min}$$

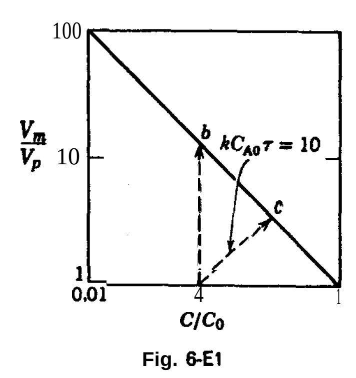


Fig. 6-E1

por consiguiente, el valor del **módulo** de reacción de segundo orden es:

$$kC_{A0}\tau = (500 \text{ litro/mol·min})(2 \text{ min})(0{,}01 \text{ mol/litro}) = 10'$$

A partir de la línea de flujo en pistón de la Fig. 6-6 y del valor calculado para $kC_{A0}\tau$, encontramos:

$$\text{Conversión:} \quad X_A = X_B = 0.91$$

b) Tamaño del reactor de mezcla completa para fas mismas condiciones de la alimentación. Para los mismos valores de C_{A0} y F_{A0} la ordenada de la Fig. 6-1 ó 6-6 da la relación de volúmenes en los dos reactores, V_m/V_p. Así, para el mismo valor de X_A resulta:

$$\frac{V_m}{V_p} = 11$$

en cuyo caso

$$V_m = (11)(0{,}1 \text{ litro}) = 1{,}1 \text{ litro}$$

c) Conversión en un reactor de mezcla completa del mismo tamaño. Para el reactor del mismo **tamaño** hemos de mantenernos en la misma línea $kC_{A0}\tau$. Por tanto, **desplazándonos** a lo largo de esta línea desde el flujo en pistón hasta el flujo en mezcla completa, en la Fig. 6-6 encontramos:

$$\text{Conversión:} \quad X_A = 0{,}73$$

En este ejemplo hemos empleado el método gráfico para indicar cómo se utilizan las gráficas. También es posible la solución analítica. En los ejemplos siguientes se emplea el método analítico para investigar las condiciones óptimas de operación.

Ejemplo 6-2. Cálculo del tamaño óptimo de un reactor

Se han de obtener 100 mol-g por hora de R a partir de una alimentación constituida por solución saturada de A (C_{A0} = 0,1 mol/litro) en un reactor de flujo de mezcla completa. La reacción es

$$A \rightarrow R \qquad r_R = (0{,}2\ \text{hr}^{-1})\ C_A$$

El coste de reactante para C_{A0} = 0,1 mol/litro es:

$$\$_A = 50\ \text{ptas/mol de A}$$

El coste del reactor incluyendo instalación, equipo auxiliar, instrumentos, gastos generales, mano de obra, amortización, etc. es

$$\$_m = 1\ \text{pta/hr. litro}$$

Calcúlese el tamaño del reactor, el caudal de la alimentación, y la conversión, para las condiciones óptimas. ¿Cuál será el coste unitario de R para estas condiciones si se prescinde del componente A que no ha reaccionado?

Solución. Es éste un problema de optimización entre la conversión fracciona1 elevada (bajo coste de reactante) en un reactor grande (elevado coste del reactor) y la conversión fracciona1 baja en un reactor pequeño. La solución implica el calculo de una expresión que de el valor mínimo del coste tota1 de operación. Tomando como base de calculo la hora, el coste total será:

$$\$_t = \begin{pmatrix}\text{volumen de}\\ \text{reactor}\end{pmatrix}\left(\frac{\text{coste}}{\text{(hr) (volumen de reactor)}}\right) + \begin{pmatrix}\text{caudal de}\\ \text{alimentación}\\ \text{del}\\ \text{reactante}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{coste}\\ \text{unitario}\\ \text{del}\\ \text{reactante}\end{pmatrix}$$

$$= V\$_m + F_{A0}\$_A$$

Evaluando los términos de esta ecuación de coste para una reacción de primer orden, la ec. (S-l 1) da:

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{kC_{A0}(1 - X_A)}$$

Teniendo en cuenta que la velocidad de producción de R es

$$F_R = F_{A0}X_A = 100\ \text{mol/hr}$$

pódemos eliminar F_{A0} y escribir la expresión del coste total solamente en función de la variable X_A, así:

$$\$_t = \frac{F_R}{kC_{A0}(1 - X_A)}\$_m + \frac{F_R}{X_A}\$_A$$

$$= \frac{100}{(0{,}2)(0{,}1)(1 - X_A)}(1{,}0) + \frac{100}{X_A}(50)$$

$$= \frac{5000}{1 - X_A} + \frac{5000}{X_A}$$

Para calcular las condiciones de coste total mínimo derivamos esta expresión y la igualamos a cero, es decir:

$$\frac{d(\$_t)}{dX_A} = 0 = \frac{5000}{(1 - X_A)^2} - \frac{5000}{X_A^2}$$

de donde

$$X_A = 0{,}5$$

Entonces las condiciones optimas son:

Conversión :

$$X_A = 0{,}5$$

Caudal de alimentación:

$$F_{A0} = F_R/X_A = 100/0{,}5 = 200 \text{ mol de A/hora} \quad \text{o } v = F_{A0}/C_{A0} = 2000 \text{ litros/hora}$$

Tamaño del reactor:

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{kC_{A0}(1 - X_A)} = \frac{100}{(0{,}2)(0{,}1)(0{,}5)} = 10.000 \text{ Litros}$$

Coste del producto:

$$\frac{\$_t}{F_R} = \frac{V\$_m + F_{A0}\$_A}{F_R} = \frac{10.000(1) + 200(50)}{100} = 200 \text{ ptas./mol de R}$$

Ejemplo 6-3. Cálculo del **tamaño óptimo** de un reactor y de la unidad de separación

Supongamos que todo el componente A del ejemplo 6-2 que no ha reaccionado se ***puede recuperar*** de la corriente del producto y **llevarle** a la **concentración** inicial de $C_{A0} = 0{,}1$ mol/litro a un coste total de $\$_r = 12{,}5$ ptas./mol de A, como se indica en la Fig. 6-E3. Con esta recuperación de A como corriente de recirculación, calcúlense las nuevas condiciones óptimas y el coste unitario del producto R.

Solución. La solución implica la **realización** de un balance entre el bajo coste del reactor con ***un coste*** elevado de **recirculación,** y un elevado coste del reactor con un bajo coste de **recirculación.** Con referencia a la Fig. **6-E3,** en donde las condiciones de todas las corrientes se dan en **función** del caudal molar horario de la **alimentación** F, por un balance de materia tenemos:

$$F_R = F_{Ai}X_A = F_{A0} = 100 \text{ mol/hr}$$

El coste total horario es:

$$\$_t = \begin{pmatrix}\text{volumen de}\\ \text{reactor}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{coste horario por unidad}\\ \text{de volumen del reactor}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{caudal de alimentación}\\ \text{de reactante nuevo}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{coste unitario de}\\ \text{reactante nuevo}\end{pmatrix}$$

$$+ \begin{pmatrix}\text{caudal de alimentación}\\ \text{de reactante recuperado}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{coste unitario}\\ \text{de reactanb 3}\end{pmatrix}$$

$$= V\$_m + F_{A0}\$_A + F_{Ai}(1 - X_A)\$_r$$

Con el caudal de **alimentación** F_{Ai} al reactor, ***tenemos:***

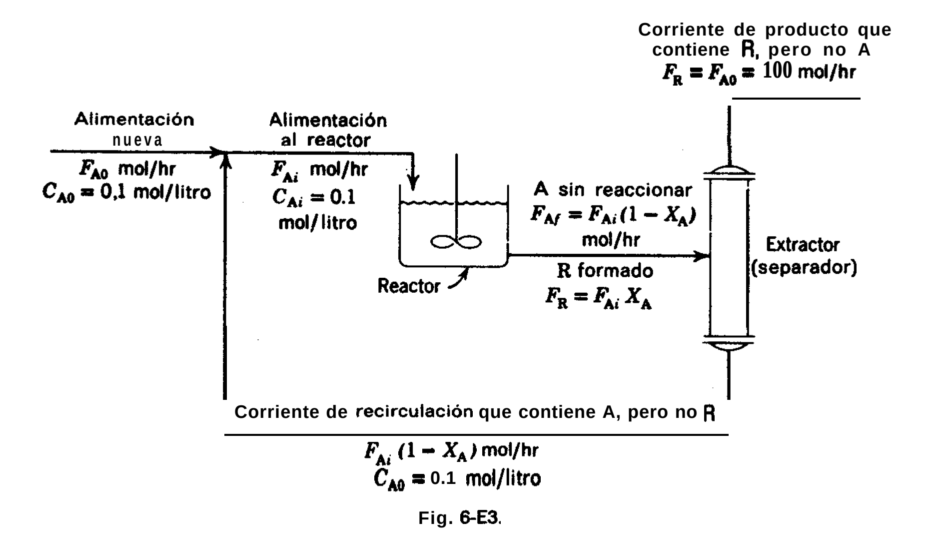


Fig. 6-E3.

$$V = \frac{F_{Ai}X_A}{kC_{A0}(1 - X_A)}$$

Eliminando F_{Ai} por el balance de. materia, la expresión del coste total puede escribirse entonces en funci&n de una sola variable X_A. Así:

$$\begin{aligned}
\$_t &= \frac{F_{A0}}{kC_{A0}(1 - X_A)}\$_m + F_{A0}\$_A + \frac{F_{A0}}{X_A}(1 - X_A)\$_r \\
&= \frac{100}{(0{,}2)(0{,}1)(1 - X_A)}(1{,}00) + (100)(50) + 100\left(\frac{1 - X_A}{X_A}\right)(125) \\
&= \frac{5000}{1 - X_A} + 5000 + 1250\left(\frac{1 - X_A}{X_A}\right)
\end{aligned}$$

La condición de coste mínimo se obtiene derivando e igualando a cero, o sea:

$$\frac{d\$_t}{dX_A} = 0 = \frac{5000}{(1 - X_A)^2} - \frac{1250}{X_A^2}$$

de donde

$$X_A = 0{,}33$$

Por consiguiente las condiciones óptimas son:

Conversión *en el* **reactor:**

$$X_A = 0{,}33$$

Tamaño del reactor:

$$V = \frac{100}{(0{,}2)(0{,}1)(0{,}67)} = 7500 \text{ litros}$$

Caudal de entrada en el reactor:,

$$F_{Ai} = \frac{F_{A0}}{X_A} = 300 \text{ mol A/hr} \quad \text{o} \quad v = 3000 \text{ litros/hr}$$

Caudal de recirculación:

$$F_{Ai} - F_{A0} = 200 \text{ mol A/hr} \quad \text{o} \quad v' = 2000 \text{ litros/hr}$$

Coste del producto:

$$\frac{\$_t}{F_R} = \frac{50/0{,}67 + 50 + 12{,}5(0{,}67/0{,}33)}{100} = 150 \text{ ptas /mol de R}$$

SISTEMAS DE REACTORES MÚLTIPLES

Reactores de flujo en pistón en serie y/o en paralelo

Consideremos N reactores de flujo en pistón conectados en serie, y sean X_1, X_2, ... X_N las conversiones fraccionales del componente A a la salida de los reactores 1, 2, . . ., N. Basando el balance de materia en el caudal de alimentación de A al primer reactor. calculamos para el reactor *i*-ésimo a partir de la ec. (5-18):

$$\frac{V_i}{F_0} = \int_{X_{i-1}}^{X_i} \frac{dX}{-r}$$

o para los N reactores en serie

$$\frac{V}{F_A} = \sum_{i=1}^{N} \frac{V_i}{F_0} = \frac{V_1 + V_2 + \cdots + V_N}{F_0}$$

$$= \int_{X_0=0}^{X_1} \frac{dX}{-r} + \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{-r} + \cdots + \int_{X_{N-1}}^{X_N} \frac{dX}{-r} = \int_0^{X_N} \frac{dX}{-r_A}$$

Por consiguiente, los N reactores en serie con flujo en pistón de volumen total V dan la misma conversión fraccional que un solo reactor de volumen V y flujo en pistón.

Para reactores de flujo en pistón conectados en paralelo o en una combinación de paralelo y serie, podemos tratar el sistema global como un solo reactor de **flujo en pistón y volumen igual al volumen total de las unidades individuales, si** la alimentación está distribuida de tal manera que las corrientes de fluido tienen la misma composición. Así, para reactores en paralelo, el valor de V/F o τ ha de ser el mismo para cada una de las ramas en paralelo. Cualquier otro modo de alimentación **es menos eficaz.**

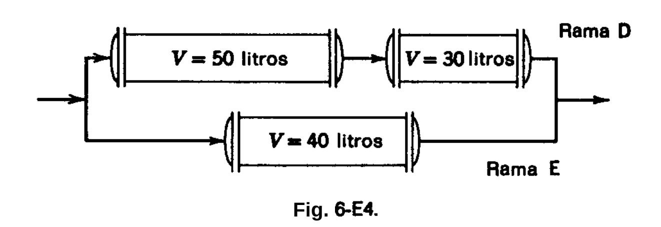


Fig. 6-E4.

Ejemplo 8-4. Comportamiento de un conjunto de reactores con flujo en pistón

El sistema de la Fig. 6-E4 consta de tres reactores de flujo en pistón situados en dos ramas paralelas. En la rama D hay un reactor de 50 litros en serie con otro de 30 litros. En la rama E hay un reactor de 40 litros. ¿Qué fracción de la alimentación debe pasar por la rama D?

Solución. La rama D contiene dos reactores en serie, luego puede considerarse como un solo reactor de volumen

$$V_D = 50 + 30 = 80 \text{ litros}$$

Ahora bien, para los reactores en paralelo el valor de V/F ha de ser idéntico en cada una de las ramas si la conversión ha de ser la misma. Por consiguiente:

$$\left(\frac{V}{F}\right)_D = \left(\frac{V}{F}\right)_E$$

o bien

$$\frac{F_D}{F_E} = \frac{V_D}{V_E} = \frac{80}{40} = 2$$

En consecuencia, por la rama D han de entrar los dos tercios de la alimentación.

Reactores de mezcla completa de igual tamaño conectados en serie

En un reactor de flujo en pistón la concentración de los reactantes disminuye progresivamente a medida que el fluido se desplaza a través del sistema; en un reactor de flujo en mezcla completa la concentración desciende inmediatamente a un

valor bajo. Debido a esto, el reactor de flujo en pistón es más eficaz que el reactor de mezcla completa para reacciones cuya velocidad aumenta con la concentración de los reactantes, tales como las reacciones irreversibles de orden n, siendo $n > 0$.

Consideremos ahora un sistema constituido por N reactores de mezcla completa conectados en serie. Aunque la concentración es uniforme en cada reactor, hay una variación de concentración al pasar el fluido de un reactor a otro. Este descenso escalonado de la concentración, representado en la Fig. 6-3. nos indica que cuanto mayor sea el número de reactores en serie el comportamiento del sistema se aproximará más al de flujo en pistón, como demostramos a continuación.

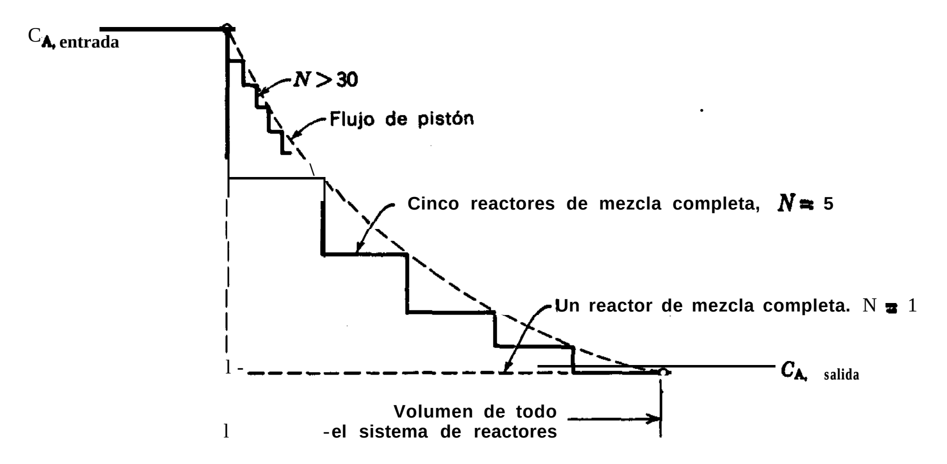


Fig. 6-3. Perfil de la concentración a través de un sistema de N reactores de mezcla completa comparado con el de un reactor en pistón.

Evaluemos ahora cuantitativamente el comportamiento de una serie de N reactores de mezcla completa del mismo tamaño, suponiendo que las variaciones de densidad son despreciables, es decir que $\varepsilon = 0$ y $t = \tau$. Como regla general podemos decir que para los reactores de mezcla completa resulta más conveniente deducir las ecuaciones en función de las concentraciones que en función de las conversiones fraccionales. La nomenclatura empleada se muestra en la Fig. 6-4 en la que el subíndice i se refiere al i-tsimo reactor.

Reacciones de primer orden. A partir de la ec. (5-12), un balance de materia aplicado al componente A en el reactor i dará:

$$\tau_i = \frac{C_0 V_i}{F_0} = \frac{V_i}{v} = \frac{C_0(X_i - X_{i-1})}{-r_i}$$

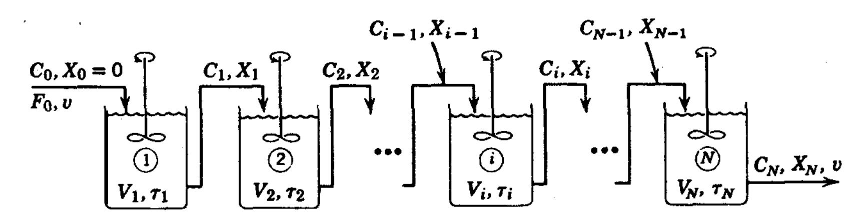


Fig. 6-4. Nomenclatura empleada en un sistema de N reactores de mezcla completa, de igual tamaño, en serie.

Como $\varepsilon = 0$ esta expresión puede escribirse en función de las concentraciones, o sea:

$$\tau_i = \frac{C_0[(1 - C_i/C_0) - (1 - C_{i-1}/C_0)]}{kC_i} = \frac{C_{i-1} - C_i}{kC_i}$$

o bien (6-5)

$$\frac{C_{i-1}}{C_i} = 1 + k\tau_i$$

Como el tiempo espacial τ (o tiempo medio de residencia $\bar{t}$) es el mismo en todos los reactores del mismo tamaño de volumen V_i, tenemos

$$\frac{C_0}{C_N} = \frac{1}{1 - X_N} = \frac{C_0}{C_1}\frac{C_1}{C_2}\cdots\frac{C_{N-1}}{C_N} = (1 + k\tau_i)^N \tag{6-6 a}$$

Efectuando operaciones calculamos para el sistema como un todo

$$\tau_{N\,\text{reactores}} = N\tau_i = \frac{N}{k}\left[\left(\frac{C_0}{C_N}\right)^{1/N} - 1\right] \tag{6-6 b}$$

En el límite, para N $\rightarrow \infty$ esta ecuación se transforma en la ecuación de flujo en pistón

$$\tau_p = \frac{1}{k}\ln\frac{C_0}{C} \tag{6-7}$$

Podemos comparar el funcionamiento de N reactores en serie con un reactor de flujo en pistón o con un reactor de mezcla completa, empleando las ecs. (6-6*b*) y (6-7). En la Fig. 6-5 se muestra esta comparación para reacciones de primer orden cuando las variaciones de densidad son despreciables.

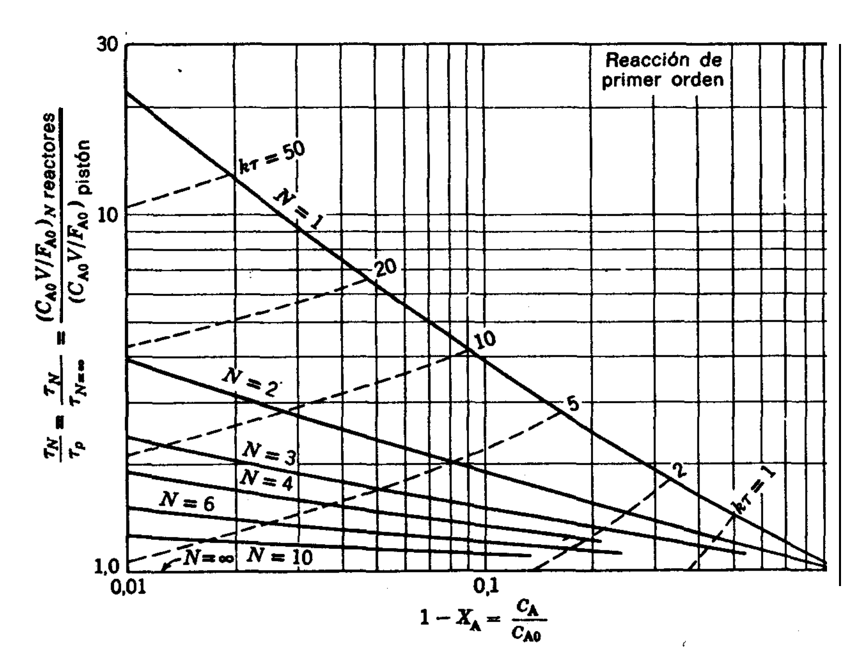


Fig. 65. Comparación del diseño de una serie de N reactores de mezcla completa del mismo tamaño con un reactor de flujo en pistón para la reacción de primer orden

$$A \rightarrow R, \qquad \varepsilon = 0$$

Para el mismo caudal de idéntica alimentación, la ordenada mide directamente la relación de volúmenes V_N/V_p

Reacciones de **segundo** orden. Podemos determinar las características de los reactores de mezcla completa en serie para una reacción de segundo orden, reacción del tipo bimolecular, sin exceso de reactante, por un procedimiento análogo al que hemos indicado para una reacción de primer orden. Así, para N reactores en serie resulta :

$$C_N = \frac{1}{4k\tau_i}\left(-2 + 2\sqrt{-1 \cdots + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4C_0k\tau_i}}}\Big\}N\right) \qquad (6\text{-}8\ a)$$

mientras que para flujo en pistón

$$\frac{C_0}{C} = 1 + C_0k\tau_p \qquad (6\text{-}8\ b)$$

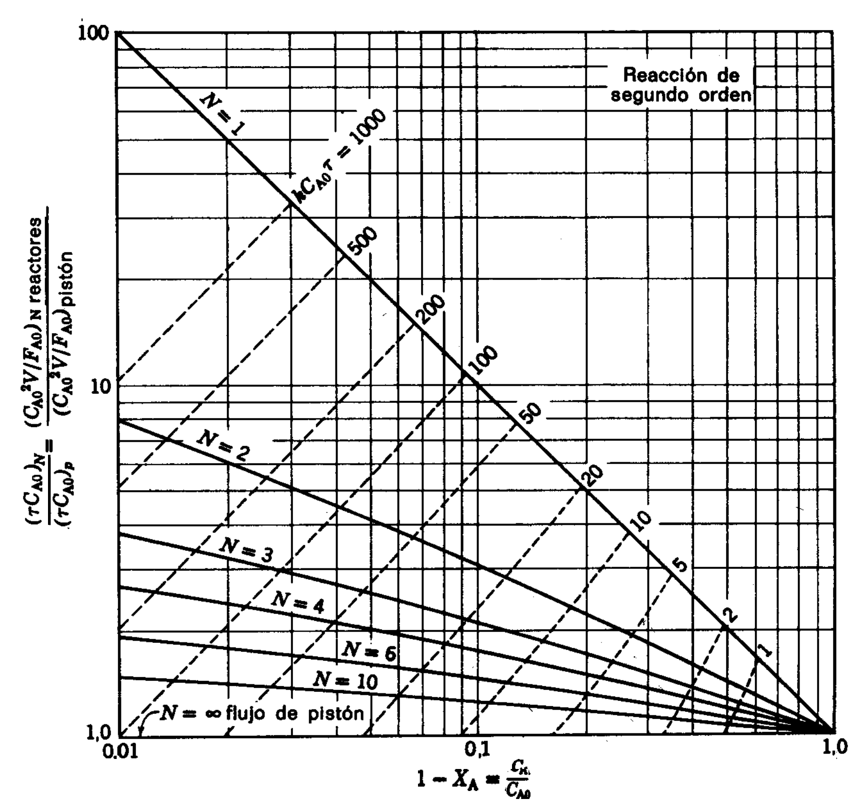


Fig. 66. Comparación del diseño de una serie de N reactores de mezcla completa, del mismo tamaño, con un reactor de flujo en pistón, para reacciones elementsles de segundo orden.

$$2A \rightarrow \text{productos}$$

$$A + B \rightarrow \text{productos} \qquad C_{A0} = C_{B0}$$

con expansión despreciable. Para el mismo caudal de alimentación idéntica la ordenada da dlrectamente la relación de volúmenes V_N/V_p o la relación de tiempos espaciales τ_N/τ_p

Los resultados están representados en la Fig. 6-6.

Las Figs. 6-5 y 6-6 confirman nuestras hipótesis mostrandg que el volumen del sistema necesario para una conversión dada disminuye hasta el volumen de flujo en pistón al aumentar el número de reactores en serie; el cambio mayor tiene lugar cuando se incorpora un segundo reactor al sistema de un solo reactor.

Ejemplo 6-5. Reactores de flujo en mezcla completa en serie

En un reactor de mezcla completa se convierte en producto el 90 % del reactante A mediante una reacción de segundo orden. Pretendemos instalar un segundo reactor similar a éste y en serie con él.

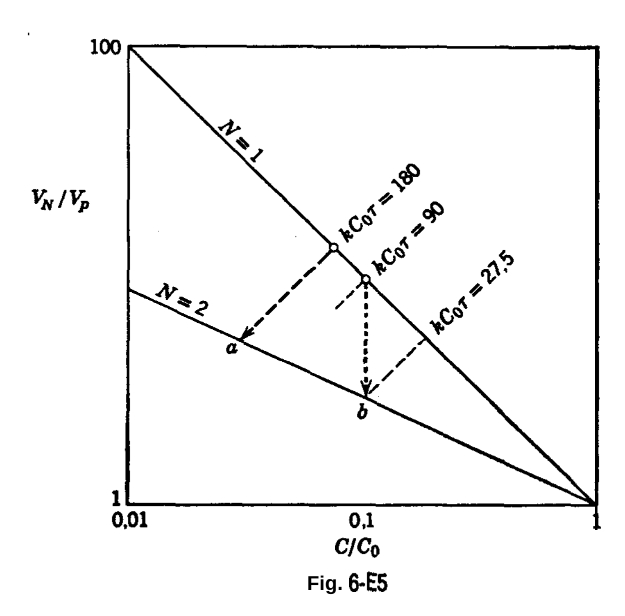


Fig. 6-E5

a) Tratando la misma cantidad de sustancia que la considerada inicialmente, ¿cómo afectará esta modificación a la conversión del reactante?

b) Para la misma conversión del 90 %, ¿en cuánto puede aumentarse la cantidad de sustancia a tratar?

Solución. El esquema de la Fig. 6-E5 muestra cómo se puede emplear la gráfica de diseño de la Fig. 6-6 para resolver el problema.

***a*) Cálculo de la conversión para la misma cantidad de sustancia a tratar.** Para un solo reactor con conversión del 90 %, a partir de la Fig. 6-6 resulta:

$$kC_0\tau = 90$$

Para los dos reactores el tiempo espacial o tiempo de permanencia es doble; por lo tanto, el modo de operar estará representado por la línea de trazos para

$$kC_0\tau = 180$$

Esta linea corta a la N = 2 en un punto al que le corresponde la conversión $X = 97{,}4\,\%$.

***b*) Cálculo de la cantidad de sustancia a tratar para la misma conversión.** Partiendo de la línea de conversión del 90 % encontramos para N = 2 que

$$kC_0\tau = 27{,}5$$

Comparando los valores del módulo de reacción para N = 1 y N = 2, tenemos:

$$\frac{(kC_0\tau)_{N=2}}{(kC_0\tau)_{N=1}} = \frac{\tau_{N=2}}{\tau_{N=1}} = \frac{(V/v)_{N=2}}{(V/v)_{N=1}} = \frac{27{,}5}{90}$$

Como $V_{N=2} = 2\ V_{N=1}$ la relación de caudales será:

$$\frac{v_{N=2}}{v_{N=1}} = \frac{90}{27,5}(2) = 6,6$$

por consiguiente la cantidad de sustancia a tratar puede hacerse hasta 6,6 veces mayor.

Nota. Si el segundo reactor hubiese operado en paralelo con la unidad original la cantidad de sustancia a tratar sólo podría duplicarse. Por lo tanto, se obtiene una gran ventaja cuando operan en serie estas dos unidades, resultando mucho más significativa esta ventaja para conversiones elevadas.

MacMullin y Weber (1935), Jenney (1955), Lessells (1957) y Schoenemann (1958) han construido gráficas diferentes a las mostradas en las Figs. 6-1, 6-5 y 6-6.

Reactores de flujo en mezcla completa de tamaños diferentes en serie

Para una cinética cualquiera en reactores de mezcla completa **de tamaños** diferentes hemos de considerar dos aspectos: el cálculo de la conversión final en un sistema reactor determinado, y la determinación de la disposición más adecuada para alcanzar una conversión dada. Para resolver estos dos problemas se utilizan diferentes procedimientos, que estudiamos seguidamente por separado.

Cálculo de la conversión en un sistema dado. Un procedimiento gráfico para calcular la composición de salida de una serie de reactores de mezcla completa de diferentes tamaños, para reacciones en las que la variación de densidad es despreciable, ha sido deducido por Jones (1951). Se necesita solamente disponer de la curva r_A frente a C_A, para representar la velocidad de reacción a diferentes concentraciones.

Veamos el empleo de este método considerando tres reactores de mezcla completa en serie, con los volúmenes, los caudales de alimentación, las concentraciones, y los tiempos espaciales (iguales a los de residencia dado que $\varepsilon = 0$), y caudales volumétricos indicados en la Fig. 6-7. A partir de la ec. (5- 11). teniendo en cuenta que $\varepsilon = 0$, podemos escribir para el componente A en el primer reactor:

$$\tau_1 = \bar{t}_1 = \frac{V_1}{v} = \frac{C_0 - C_1}{(-r)_1}$$

o bien

$$-\frac{1}{\tau_1} = \frac{(-r)_1}{C_1 - C_0} \tag{6-9}$$

Análogamente, a partir de la ec. (5-12) para el reactor i-ésimo podemos escribir

$$-\frac{1}{\tau_i} = \frac{(-r)_i}{C_i - C_{i-1}} \tag{6-10}$$

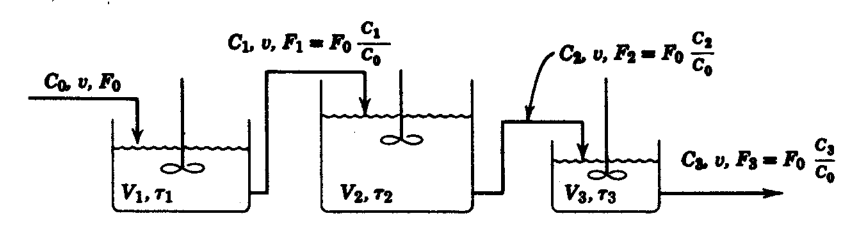


Fig. 87. Nomenclatura empleada en un sistema de reactores de mezcla completa en serie, de tamaños diferentes.

Tracemos la curva C frente a r para el componente A y supongamos que tiene la forma representada en la Fig. 6-8. Para calcular las condiciones en el primer reactor tenemos en cuenta que: se conoce la concentración de entrada C_0 (punto L); que C_1 y $(-r_1)$ corresponden a un punto que ha de estar situado sobre la curva (punto M); y que de acuerdo con la ecuación (6-9), la pendiente de la recta LM será: $MN/NL = (-r_1)/(C_1 - C_0) = -(1/\tau_1)$, Entonces, a partir de C_0 se traza una recta de pendiente $-(1/\tau_2)$ hasta que corte a la curva, fijando así C_1. De forma análoga encontraremos, a partir de la ec. (6-10), que la recta de pendiente $-(1/\tau_2)$ que pasa por el punto N corta a la curva en P, dando la concentración C_2 de la sustancia de salida del segundo reactor. Este procedimiento se repite tantas veces como sea necesario.

Con ligeras modificaciones, este método gráfico puede utilizarse para reaciones en las cuales las variaciones de densidad son apreciables.

Determinación del sistema mis adecuado para una conversión dada. Supongamos que queremos calcular el tamaño mínimo de dos reactores de mezcla completa en serie, para alcanzar una conversión determinada de la alimentación que

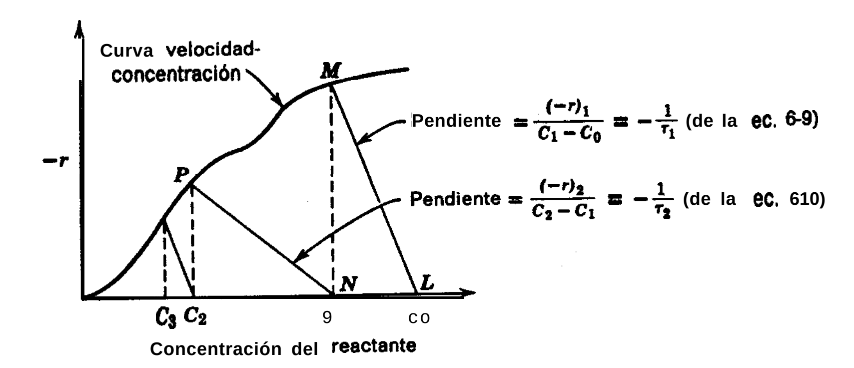


Fig. 6-8. Procedimiento gráfico para el cálculo de las composiciones en reactores de mezcla completa instalados en serie

reacciona con una cinética arbitraria pero conocida. Las expresiones básicas del diseño, ecs. (5-11) y **(5-12),** dan para el primer reactor

$$\frac{\tau_1}{C_0} = \frac{X_1}{(-r)_1} \tag{6-11}$$

y para el segundo reactor

$$\frac{\tau_2}{C_0} = \frac{X_2 - X_1}{(-r)_2} \tag{6-12}$$

Estas relaciones se muestran en la Fig. 6-9 para dos disposiciones alternativas de los reactores y para la misma conversión final X_2. Obsérvese la distinta conversión intermedia X_1, así como la relación de tamaños de los reactores (representadas por las dos áreas sombreadas), y el volumen total de los dos recipientes (área total sombreada).

La Fig. 6-9 muestra que el volumen total del sistema es tanto **más** pequeño (el área total sombreada se hace mínima) cuanto mayor es el rectángulo *KLMN*. Esto nos plantea el problema de determinar X_1 (o punto M de la curva) de modo que sea **máxima** el área de este rectángulo, que estudiamos a continuación desde un punto de vista general.

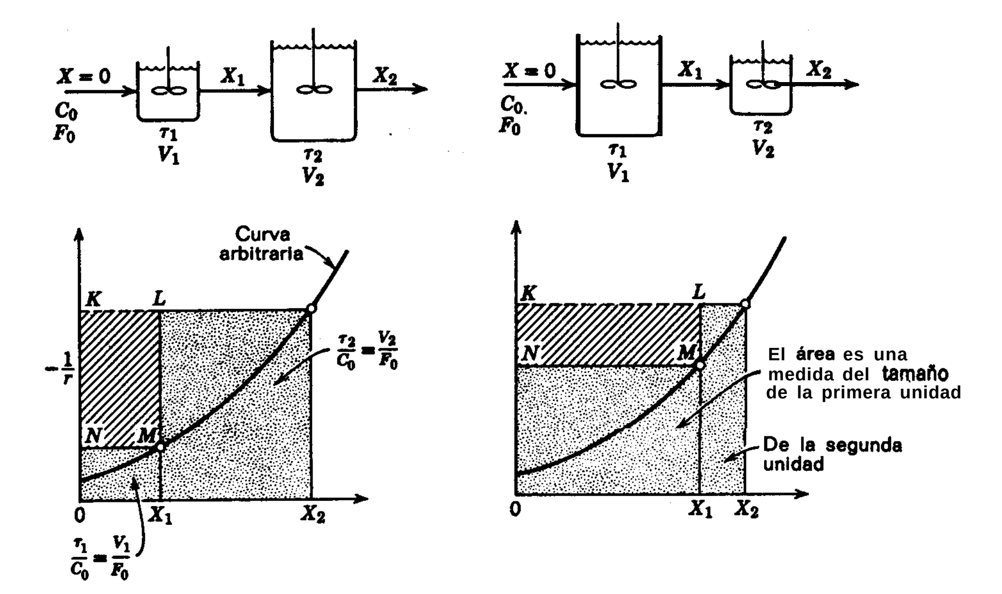


Fig. 6-9. Representación gráfica de las variables para dos reactores de mezcla completa en serie.

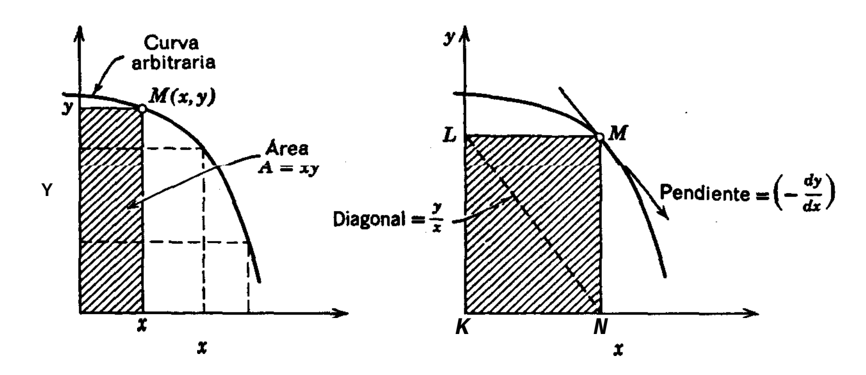


Fig. 6-10. Procedimiento gráfico para determinar un rectángulo de Brea máxima.

Rectángulos de área máxima. En la Fig. 6-10 se construye un rectángulo entre los ejes x-y y la curva arbitraria, con un vértice en el punto $M(x, y)$ de esa curva. El área del rectángulo es:

$$A = xy \tag{6-13}$$

Esta área es máxima cuando

$$dA = 0 = y\,dx + x\,dy$$

$$-\frac{dy}{dx} = \frac{Y}{x} \tag{6-14}$$

Es decir, esta condición indica que el Brea es máxima cuando M es el punto en que la pendiente de la curva es igual a la pendiente de la diagonal NL del rectángulo. Puede haber mas de un punto que cumpla esta condición, dependiendo de la forma de la curva; sin embargo, para cinéticas de orden n, con $n > 0$, hay siempre un punto que es el «mejor». En los últimos capítulos utilizaremos este método de encontrar el rectángulo de área máxima, pero ahora vamos a continuar con el problema que estamos estudiando.

La relación óptima de tamaños de los dos reactores se alcanza cuando la pendiente de la curva cinética en M es igual a la de la diagonal NL. El valor más adecuado de M se muestra en la Fig. 6-11 y determina la conversión **intermedia** X, así como el tamaño de las unidades necesarias.

Se observa que, en general, la relación óptima de tamaños para dos reactores de mezcla completa en serie, depende de la cinética de la reacción y de la conversión. Para el caso especial de reacciones de primer orden los reactores de igual

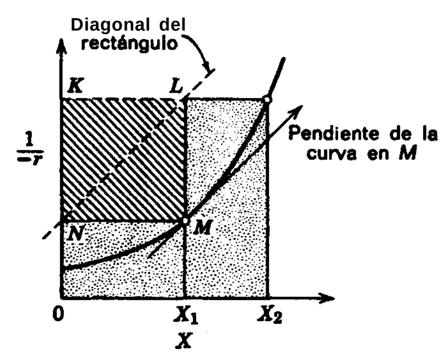


Fig. 6-11. Determinación de rectángulos de área máxima para calcular la conversión óptima intermedia y los tamaños óptimos de dos reactores de mezcla completa en serie.

tamaño son los más adecuados; para reacciones de orden $n > 1$ debe situarse antes el reactor más pequeño; para $n < 1$ el mayor debe situarse en primer lugar (véase el problema 7-1).

Szepe y Levenspiel (1964) han construido las gráficas que permiten determinar los tamaños óptimos para distintas conversiones y valores de n. Como se ha encontrado que es muy pequeña la ventaja del sistema de tamaño mínimo sobre el sistema de reactores iguales, por consideraciones económicas se recomienda casi siempre emplear unidades del mismo tamaño.

El procedimiento anterior se puede extender directamente a operaciones en múltiples etapas (véase el problema 6-14); sin embargo, en este caso el argumento para utilizar unidades del mismo tamaño es aún más convincente que para sistemas de dos etapas.

Reactores de tipos diferentes en serie

Si se instalan reactores de tipos diferentes en serie, tales como un reactor de mezcla completa seguido de un reactor de flujo en pistón que a su vez va seguido de un reactor de mezcla completa, como se indica en la Fig. 6-12, podemos escribir para estos tres reactores:

$$\frac{V_1}{F_0} = \frac{X_1 - X_0}{(-r)_1}, \qquad \frac{V_2}{F_0} = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{-r}, \qquad \frac{V_3}{F_0} = \frac{X_3 - X_2}{(-r)_3}$$

Estas relaciones se representan en forma gráfica en la Fig. 6-12. Esto nos permite predecir las conversiones globales para estos sistemas, o las conversiones en puntos intermedios entre los reactores individuales. Pueden ser necesarias estas conversiones intermedias para determinar la eficacia de los intercambiadores de calor instalados entre las etapas.

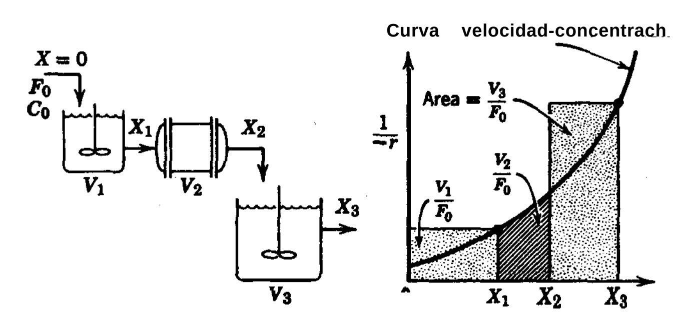


Fig. 6-12. Procedimiento gráfico de diseño para reactores en serie

Disposición más adecuada de un sistema de reactores ideales. Para el empleo más eficaz de un conjunto determinado de reactores ideales utilizaremos las siguientes reglas generales :

1. Para una reacción cuya curva velocidad-concentración crece de modo continuo (cualquier reacción de orden n, con $n > 0$) los reactores deberán conectarse en serie, disponiéndose de tal modo que la concentración de los reactantes se mantenga lo más elevada posible, si la curva velocidad-concentración es cóncava ($n > 1$), y tan baja como sea posible si la curva es convexa ($n < 1$). Como ejemplo, para el caso de la Fig. 6-12, el orden correlativo de las unidades deberá ser: el de flujo en pistón, el pequeño de mezcla completa, y el grande de mezcla completa, para $n > 1$; el orden inverso para $n < 1$.

2. Para reacciones en las que la curva velocidad-concentración presenta un máximo o un mínimo, la disposición de las unidades dependerá de la forma de la curva, de la conversión deseada y de las unidades disponibles. No puede darse ninguna regla sencilla.

3. Cualquiera que pueda ser la cinética y el sistema reactor, el examen de la curva $1/(-r_A)$ frente a C_A constituye un buen método para encontrar la disposición más adecuada de las unidades.

En los problemas del final de este capítulo se indica la aplicación de estas reglas.

REACTOR CON RECIRCULACIÓN

En algunos casos es conveniente dividir la corriente del producto procedente de un reactor de flujo en pistón, haciendo retornar parte de ella a la entrada del reactor. Definimos la ***relación de recirculación*** R como:

$$R = \frac{\text{caudal de fluido que retorna a la entrada del reactor}}{\text{caudal que sale del sistema}} \qquad \textbf{(6-15)}$$

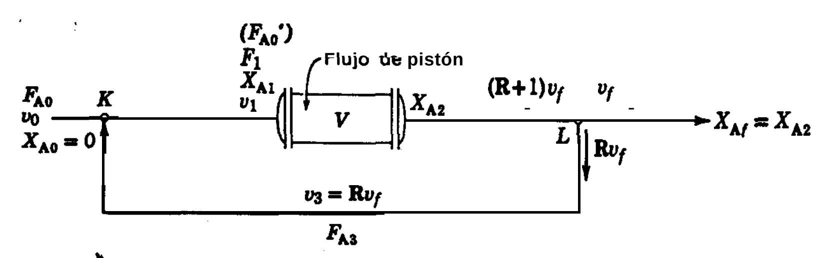


Fig. 6-13. Nomenclatura empleada en un reactor con recirculación.

Esta relación de recirculación puede variar de cero a infinito. Intuitivamente puede deducirse que, a medida que aumenta la relación de recirculación, el comportamiento pasa de flujo en pistón (R = 0) a flujo en mezcla completa (R = ∞). Por consiguiente, la recirculación suministra un modo de obtener distintos grados de retromezcla en un reactor de flujo en pistón. Vamos a deducir las ecuaciones de diseño para el reactor con recirculación.

Consideremos un reactor con recirculación y empleemos la nomenclatura indica& en la Fig. 6-13. La ec. (5-18) para flujo en pistón a través del reactor da:

$$\frac{V}{F'_{A0}} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}=X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \tag{6-16}$$

siendo F'_{A0} el caudal de alimentación de A en la corriente que entra al reactor (alimentación nueva más recirculada) sin convertir. Como F'_{A0} y X_{A1} no se conocen directamente, hemos de ponerlas en función de magnitudes conocidas antes de utilizar la ec. (6-16), como indicamos seguidamente.

El caudal de entrada al reactor incluye tanto la alimentación nueva como la de recirculación. Midiendo el flujo desviado en el punto L (no se puede hacer en K si $\varepsilon \neq 0$), tenemos:

$$F'_{A0} = \left(\begin{array}{c}\text{A que entraria en una}\\ \text{corriente recirculada nc}\\ \text{convertida}\end{array}\right) + \left(\begin{array}{c}\text{A que entra}\\ \text{en la alimen-}\\ \text{tación nueva}\end{array}\right)$$
$$= RF_{A0} + F_{A0} = (R + 1)F_{A0} \tag{6-17}$$

El valor de X_{A1} se calcula a partir de la ec. (3-72), resultando :

$$X_{A1} = \frac{1 - C_{A1}/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A C_{A1}/C_{A0}} \tag{6-18}$$

Como Suponemos que la presión es constante, las corrientes que se encuentran en el punto K pueden sumarse directamente para dar:

$$C_{A1} = \frac{F_{A1}}{v_1} = \frac{F_{A0} + F_{A3}}{v_0 + \mathbf{R}v_f} = \frac{F_{A0} + \mathbf{R}F_{A0}(1 - X_{Af})}{v_0 + \mathbf{R}v_0(1 + \varepsilon_A X_A)} = C_{A0}\left(\frac{1 + \mathbf{R} - \mathbf{R}X_{Af}}{1 + \mathbf{R} + \mathbf{R}\varepsilon_A X_{Af}}\right) \tag{6-19}$$

Combinando las ecs. (6-18) y (6-19) obtenemos X_{A1} en función de magnitudes conocidas, o sea:

$$X_{A1} = \left(\frac{\mathbf{R}}{\mathbf{R} + 1}\right)X_{Af} \tag{6-20}$$

Finalmente, sustituyendo las ecs. (6-17) y (6-20) en la ec. (6-16) obtenemos la forma utilizada para la ecuación de diseño de los reactores con recirculación, aplicable a cualquier cinética y a cualquier valor de ε

$$\frac{V}{F_{A0}} = (\mathbf{R} + 1)\int_{\left(\frac{\mathbf{R}}{\mathbf{R}+1}\right)X_{Af}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \tag{6-21}$$

Para, el caso especial en que la variación de densidad sea despreciable, podemos poner esta ecuación en función de las concentraciones, o sea:

$$\tau = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = -(\mathbf{R} + 1)\int_{\frac{C_{A0} + \mathbf{R}C_{Af}}{\mathbf{R}+1}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A} \tag{6-22}$$

En la Fig. 6-14 se representan gráficamente estas expresiones.

Para los casos extremos de recirculación nula o infinita, el sistema se convierte en el de flujo en pistón y en el de flujo en mezcla completa, es decir:

$$\frac{V}{F_{A0}} = (\mathbf{R} + 1)\int_{\frac{\mathbf{R}}{\mathbf{R}+1}X_{Af}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$\mathbf{R} = 0$ ↓ | ↓ $\mathbf{R} = \infty$

flujo de pistón	mezcla completa
$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$	$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_{Af}}{-r_{Af}}$

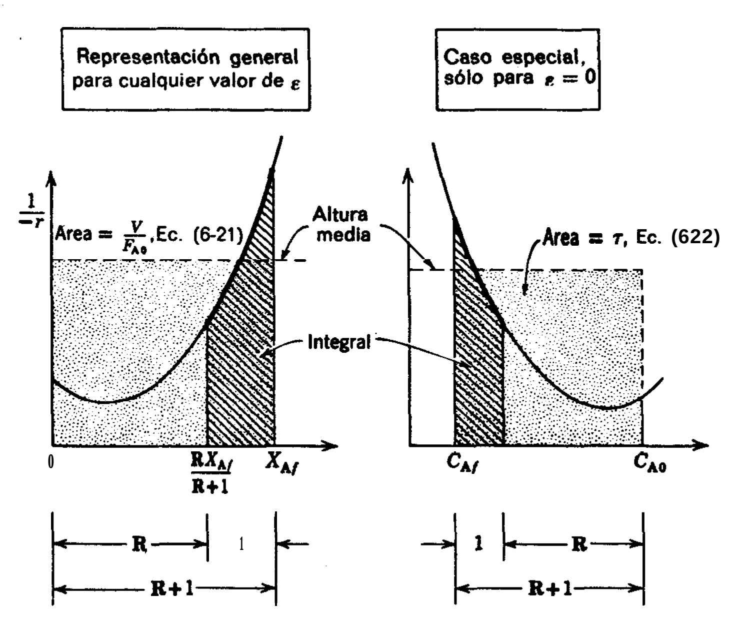


Fig. 6-14. Representación de la ecuación de diseño para reactores con recirculación.

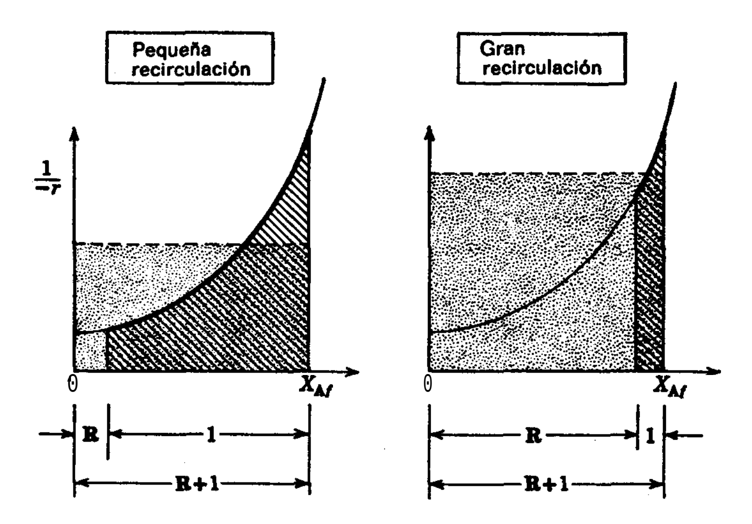


Fig. 615. Las recirculaciones extremas se aproximan al flujo en pistón ($R \rightarrow 0$) y a la mezcla completa ($R \rightarrow \infty$).

Estos casos extremos se muestran en la Fig. 6-15.

Para ***reacciones de primer orden,*** con $\varepsilon_A = 0$, integrando la ecuación de recirculación, tenemos :

$$\frac{k\tau}{R+1} = \ln\left[\frac{C_{A0} + RC_{Af}}{(R+1)C_{Af}}\right] \tag{6-23}$$

y para **la *reacción de segundo orden*** 2A → productos, $-r_A = kC_A^2$, $\varepsilon_A = 0$,

$$\frac{kC_{A0}\tau}{R+1} = \frac{C_{A0}(C_{A0} - C_{Af})}{C_{Af}(C_{A0} + RC_{Af})} \tag{6-24}$$

Pueden determinarse las expresiones para $\varepsilon_A \neq 0$ y otros órdenes de reacción, pero resultan más complicadas.

En las Figs. 6-16 y 6-17 se muestra la transición de flujo en pistón a flujo en mezcla completa a medida que aumenta la relación de recirculación, y comparando

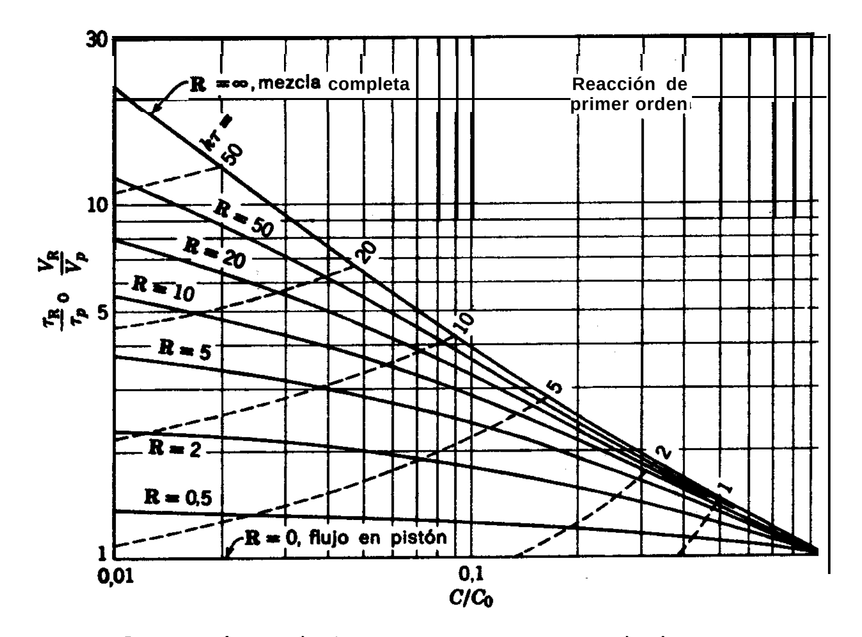


Fig. 816. **Comparación** del **diseño** de un reactor con **recirculación** y un reactor con flujo en pistón, para la **reacción** de primer orden.

$$A \rightarrow R, \quad \varepsilon = 0.$$

estas curvas con las de N reactores en serie (Figs. 6-5 y 6-6) se obtiene la siguiente comparación aproximada para iguales condiciones de operación:

N	R para reacción de primer orden. con X_A = 0	= 0,90	= 0,99	R para reacción de segundo orden, con X_A = 0	= 0,90	= 0,99
1	∞	[illegible]	∞	∞	∞	∞
2	1.0	1,1	5.4	1,0	2.8	7,5
3				0.5	1,4	2,9
4	0.33	0.68	1,[illegible]	0,33	0.90	1,7
10	0.11	0.22	0.36	0,11	0,29	0,5
∞	0	0	0	0	0	0

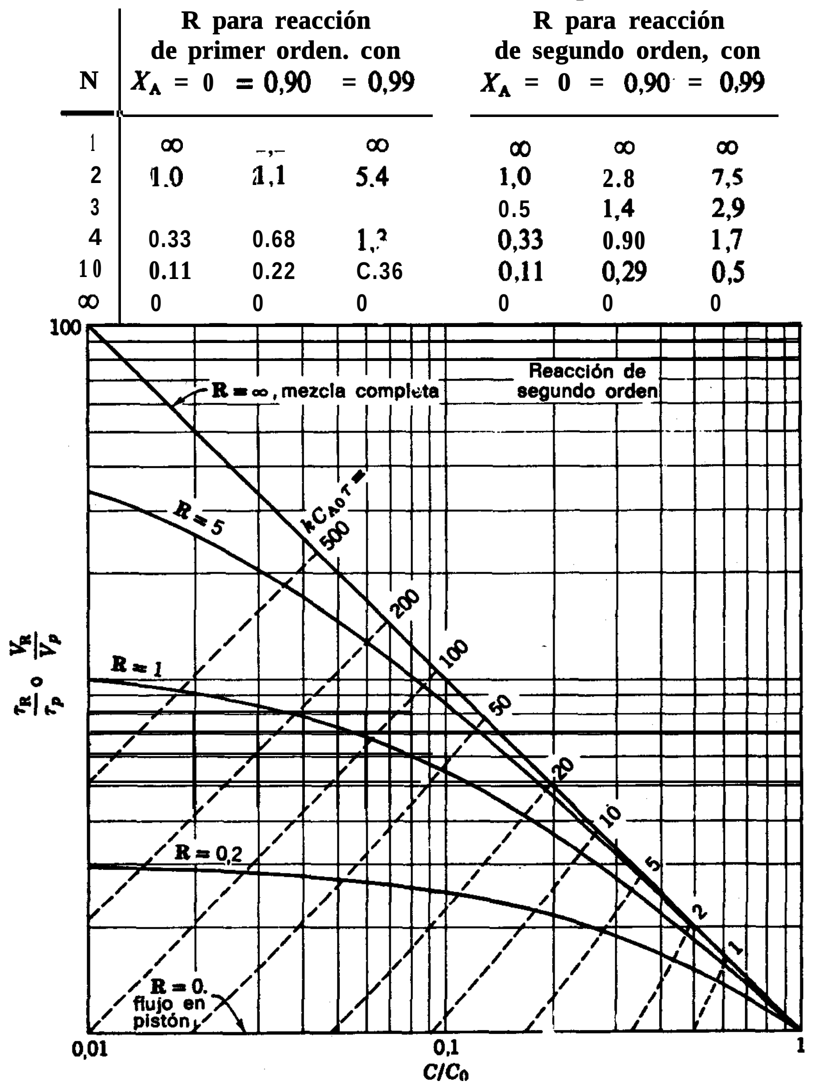


Fig. 6-17. Comparación del diseño de un reactor con recirculación y un reactor de flujo en pistón, para las reacciones elementales de segundo orden.

$$2A \rightarrow \text{productos} \qquad \varepsilon = 0$$

$$A + B \rightarrow \text{productos} \qquad C_{A0} = C_{B0} \text{ con } \varepsilon = 0$$

(Comunicación personal. de T. J. Fitzgerald y P. Fillesi.)

El reactor con recirculación es un dispositivo que permite aproximarnos al comportamiento de flujo en mezcla completa, empleando un reactor de flujo en pistón. Se utiliza particularmente en reacciones **catalizadas** por sólidos en el contacto con lechos fijos. En los últimos capítulos encontraremos diversas aplicaciones de los reactores con recirculación.

REACCIONES AUTOCATALITICAS

Cuando un reactante desaparece de acuerdo con una ecuación cinética de primero o segundo orden en un reactor discontinuo, al principio su velocidad de desaparición es rápida ya que la concentración del reactante es elevada, y después disminuye progresivamente a medida que el reactante se va consumiendo. Sin embargo, en una reacción autocatalítica, al principio la velocidad es pequeña debido a que hay poco producto presente, aumenta hasta un valor máximo a medida que se va formando producto, y después desciende nuevamente hasta un valor bajo a medida que el reactante se consume. En la Fig. 6-18 se representa el comportamiento característico.

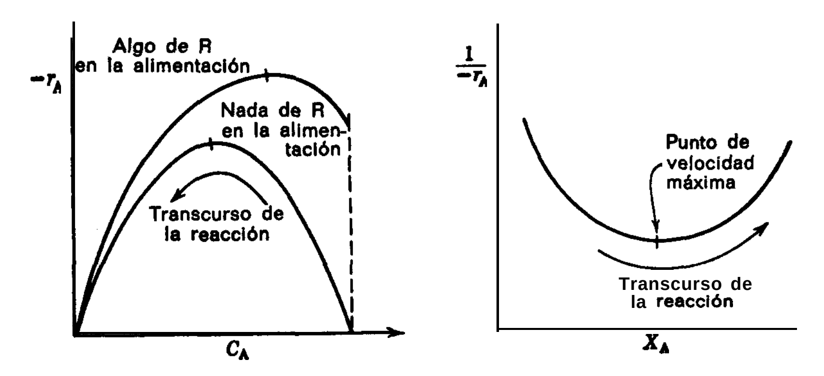


Fig. 6-18. Curva -característica velocidad-concentración para reacciones autocetaliticas, por ejemplo.

$$A + R \rightarrow R + R, \qquad -r_A = kC_A^a C_R^r$$

Las reacciones que presentan este tipo de curvas velocidad-concentración dan lugar a interesantes problemas de optimización, a la vez que proporcionan un buen ejemplo del método general de diseño considerado en este capítulo. Por estas razones vamos a estudiarlas con más detalle, considerando exclusivamente las curvas $1/(-r_A)$ frente a X_A con su mínimo **característico,** como se muestra en la Fig. 6-18.

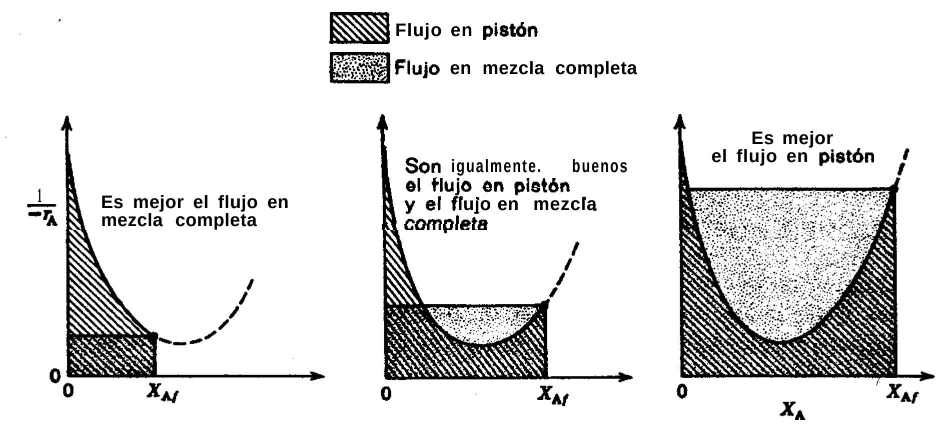


Fig. 6-19. Para las reacciones autocatalíticas, el flujo en mezcla completa es más eficaz para conversiones bajas y el flujo en pistón para conversiones altas.

Comparación del reactor de flujo en pistón con el de mezcla completa, sin recirculación. Para cualquier curva velocidad-concentración, la comparación de las áreas de la Fig. 6-19 muestra cuál es el reactor más adecuado (el que tiene un volumen más pequeño) para un fin determinado. Se encuentra que:

1. Para conversiones bajas el reactor de mezcla completa resulta más adecuado que el reactor de flujo en pistón.
2. Para conversiones suficientemente altas el reactor de flujo en pistón es el más adecuado.

Estas conclusiones difieren de las que hemos encontrado para las reacciones ordinarias de orden n ($n > 0$) para las cuales el reactor de flujo en pistón era siempre más eficaz que el reactor de mezcla completa. Hemos de indicar también que, como inicialmente ha de estar presente algún producto en la alimentación para que se efectúe la reacción autocatalítica, no podría operar un reactor de flujo en pistón con una alimentación de reactante puro; en tal caso habría que añadirle continuamente a la alimentación algún producto, presentandose así una buena oportunidad para emplear un reactor con recirculación.

Reactor con recirculación. Cuando se trata una sustancia en un reactor con recirculación para obtener una conversión final conocida X_{Af}, se puede pensar que ha de existir una relación de recirculación determinada que sea óptima y que haga mínimo el volumen del reactor o del tiempo espacial. Veamos cómo se determina este valor de R.

La relación óptima de recirculación se calcula derivando la ec. (6-21) con respecto a τ o a V, e igualando a cero, es decir:

$$\text{Haciendo} \quad \frac{d(\tau/C_{A0})}{d\mathbf{R}} = 0 \quad \text{para} \quad \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_{X_{Ai}=\frac{\mathbf{R}X_{Af}}{\mathbf{R}+1}}^{X_{Af}} \frac{\mathbf{R}+1}{(-r_A)}\, dX_A \tag{6-25}$$

Esta operación requiere la diferenciación de una expresión integral. A partir de los teoremas de cálculo si

$$F(\mathbf{R}) = \int_{a(\mathbf{R})}^{b(\mathbf{R})} f(x, \mathbf{R})\, dx \tag{6-26}$$

entonces

$$\frac{dF}{d\mathbf{R}} = \int_{a(\mathbf{R})}^{b(\mathbf{R})} \frac{\partial f(x, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}}\, dx + f(b, \mathbf{R})\frac{db}{d\mathbf{R}} - f(a, \mathbf{R})\frac{da}{d\mathbf{R}} \tag{6-27}$$

Para nuestro caso, ec. (6-25), tendremos:

$$\frac{d(\tau/C_{A0})}{d\mathbf{R}} = 0 = \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-r_A)} + 0 - \frac{\mathbf{R}+1}{(-r_A)}\bigg|_{X_{Ai}} \frac{dX_{Ai}}{d\mathbf{R}}$$

siendo

$$\frac{dX_{Ai}}{d\mathbf{R}} = \frac{X_{Af}}{(\mathbf{R}+1)^2}$$

Efectuando operaciones resulta :

$$\frac{1}{-r_A}\bigg|_{X_{Ai}} = \frac{\displaystyle\int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}}{(X_{Af} - X_{Ai})} \tag{6-28}$$

Es decir, la relación óptima de recirculación introduce en el reactor una **alimentación** cuyo valor de $1/(-r_A)$ (KL. en la Fig. 6-20) es igual al valor medio de $1/(-r_A)$ considerando el reactor como un todo (PQ en la Fig. 6-20). En la Fig. 6-20 se compara este valor óptimo con las condiciones en las que la recirculación es demasiado alta o demasiado baja.

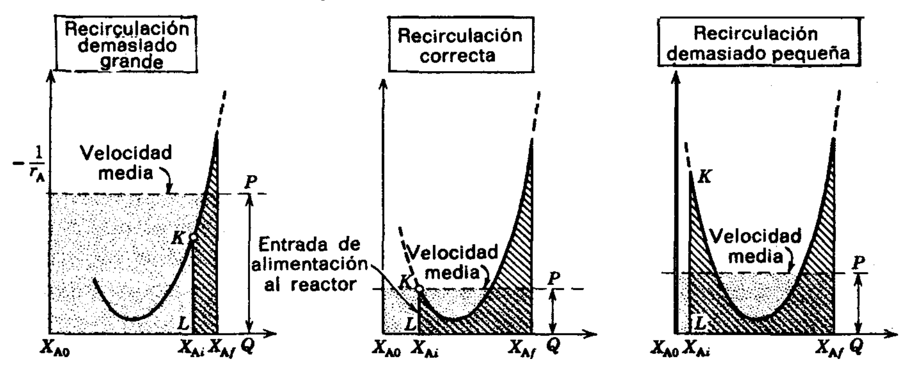


Fig. 6-20. Comparación entre la relación de circulación correcta y otras demasiado grandes o demasiado pequeñas, para una reacción autocatalitica.

'Por Comparación con un solo reactor de flujo en pistón o de mezcla completa, tenemos:

1. Para conversiones finales más pequeñas que la del punto de velocidad máxima, el reactor de mezcla completa es mejor que cualquier reactor con recirculación.

2. Para conversiones más altas que la del punto de velocidad máxima, el reactor con recirculación, con una relación de recirculación adecuada, es mejor que el reactor de flujo en pistón o el de mezcla completa.

Sistema de reactores múltiples. Para que el volumen total sea mínimo, hemos de elegir un sistema en el cual la mayor parte del proceso se efectúe con la composición correspondiente al punto de velocidad máxima, o cerca de él. Utilizando un reactor de mezcla completa, este punto puede alcanzarse directamente sin pasar por las composiciones intermedias de velocidades más bajas. Si queremos alcanzar conversiones más elevadas hemos de desplazarnos progresivamente desde esta composición hasta la composición final; esto requiere un reactor de flujo en pistón. En consecuencia, para que la conversión de una sustancia sea mayor que la correspondiente a la del punto de máxima velocidad, el mejor dispositivo será un reactor de mezcla completa que opere a la velocidad máxima, seguido de un reactor de flujo en pistón, como se indica en la Fig. 6-21.

Este dispositivo es mejor que un solo reactor de flujo en pistón. un solo reactor de mezcla completa, o un reactor con recirculación.

Reactores con separación y recirculación del reactante no convertido. Si el reactante no convertido puede separarse de la corriente de producto y retornar al reactor, todo el proceso puede efectuarse a una composición para cualquier grado de conversión. En este caso, el mejor procedimiento es utilizar un reactor de mezcla completa que opere con la composición del punto de máxima velocidad de reacción, como se indica en la Fig. 6-21.

El volumen del reactor es ahora el mínimo absoluto, menor que cualquiera de los sistemas estudiados anteriormente. Sin embargo, la economía global, incluyendo el coste de separación y recirculación, determinará cual es el dispositivo óptimo global.

Ejemplos de reacciones autocatalíticas. Los ejemplos mas importantes de reacciones autocatalíticas son las reacciones de fermentación, debidas a la acción de un microorganismo sobre una alimentación orgánica. Cuando se pueden considerar como reacciones simples, se aplican directamente los métodos estudiados en este capítulo; sin embargo, frecuentemente varios microorganismos compiten para dar diferentes productos. En el capítulo siguiente consideramos este problema al estudiar la fermentación en general. Otro tipo de reacción que tiene comportamiento autocatalítico es la reacción exotérmica (la combustión de un gas) que

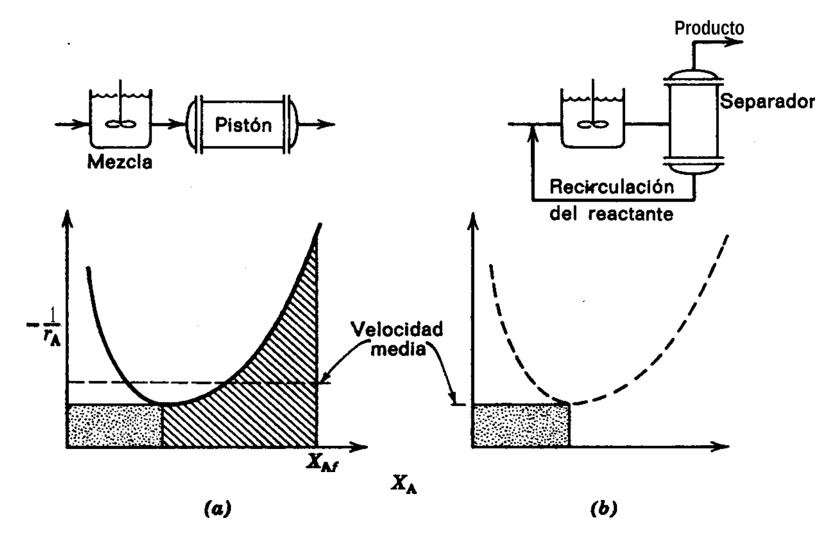


Fig. 6-21. *a*) La mejor disposición de reactor múltiple, y *b*) la mejor disposición cuando el reactante no convertido puede ser separado y recirculado.

se efectúa adiabáticamente entrando al sistema los reactantes a una temperatura demasiado baja para la combustión. En una reacción de este tipo, denominada autotérmica, el calor puede considerarse como el producto que mantiene la reacción. Así, con flujo en pistón la reacción se detiene mientras que con flujo en mezcla completa la reacción se automantiene debido al calor generado que eleva la temperatura de los reactantes hasta que puedan reaccionar. Las reacciones autotérmicas son de gran importancia en los sistemas en fase gaseosa catalirados por sólidos, y se estudian más adelante.

Ejemplo 6-6. Flujo en pistón y en mezcla completa para una reacción autocatalítica

Se han de analizar varias disposiciones de reactores para la transformación de A en R. La alimentación contiene 99 % de A y 1 % de R; el producto ha de constar de 10 % de A y 90 % de R. La transformación se efectúa por medio de la reacción elemental

$$A + R \rightarrow R + R$$

de. coeficiente cinético $k = 1$ litro/(mol)·(min). La concentración de las sustancias activas es:

$$C_{A0} + C_{R0} = C_A + C_R = Ce = 1 \text{ mol/litro}$$

desde el principio hasta el fin.

¿Cuál es el tiempo de permanencia en el reactor que conducira a un producto en el cual $C_R = 0{,}9$ mol / litro? *a*) en un reactor de flujo en pistón, b) en un reactor de mezcla completa, y c) en el sistema de tamaño mínimo, sin recirculación.

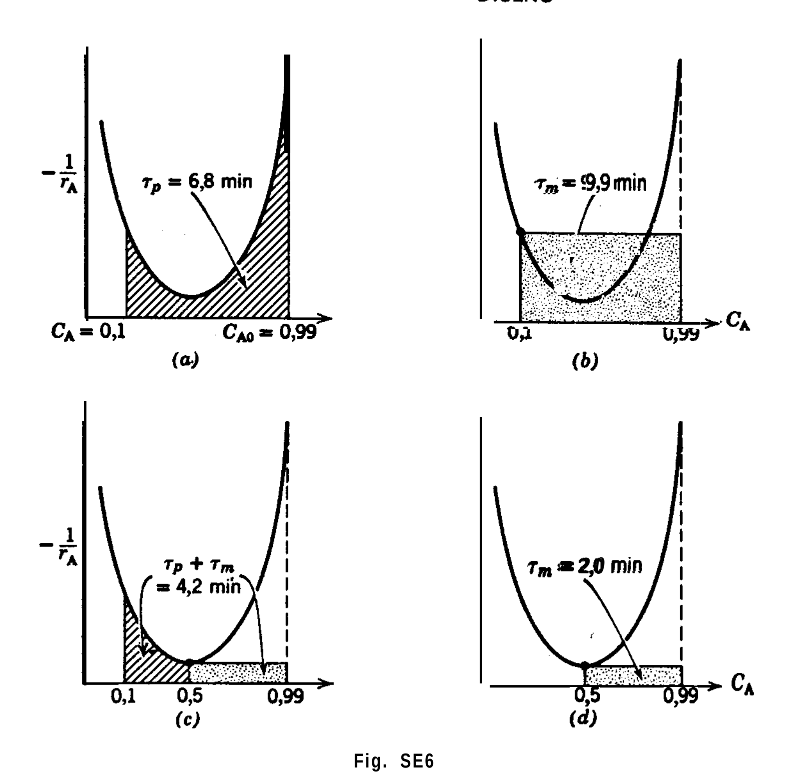


Fig. SE6

Si la corriente de salida del reactor es más rica en A que la deseada, supóngase que puede separarse en dos corrientes, una que contiene el producto deseado (90 % de R y 10 % de A) y otra que contiene 1 mol/litro de componente A puro. Después la corriente de A puno se hace recircular.

d) En estas condicionas, calcúlese el tiempo de permanencia mínimo si el reactor funciona en las condiciones de máxima eficacia.

Solución. Aunque la expresión cinética de esta reacción es lo suficientemente sencilla para que pueda resolverse analíticamente, utilizaremos el procedimiento gráfico general desarrollado en este capitulo. Por otra parte, es mas conveniente utilixar concentraciones en lugar de conversiones. En la Tabla 6-E6 se dan los datos necesarios para construir la curva de $1/(-r_A)$ frente a C_A, y en la Fig. 6-E6, no construida a escala, se indica como se obtienen los correspondientes valores, midiendo en cada caso el área comprendida bajo la curva $1/(-r_A)$ frente a C_A y las ordenadas extremas.

Para un producto en el que $C_A = 0,1$ mol/litro y $C_R = 0,9$ mol/litro, de la Fig. 6-E6 tenemos :

a) Para flujo en pistón:

$$\tau_p = 6,8 \text{ min}$$

b) Para flujo en mezcla completa:

$$\tau_m = 9,9 \text{ min}$$

TABLA 6-E6

C_A	C_R	$-r_A = C_A C_R$	$-1/r_A$
0,99	0.01	0,0099	101,01
0,95	0,05	0.0475	21,05
0,90	0,10	0.09	11.11
0.70	0,30	0.21	4.76
0.50	0,50	0.25	4,00
0,30	0,70	0.21	4,76
0,10	0,90	0,09	11.11

c) Para el dispositivo reactor más eficaz, sin **recirculación,** necesitamos un reactor de mezcla completa (τ_m = 2,0 min) seguido de un reactor de flujo en pistón (τ_p = 2,2 min), con tiempo espacial **total:**

$$\tau_{m+p} = 4{,}2 \text{ min}$$

d) Con separación de producto y recirculación, el dispositivo mas eficaz tiene:

$$\tau_{min} = 2.0 \text{ min}$$

Ejemplo 6-7. Relación óptima de recirculación para una reacción autocatalitica
La sustancia A reacciona de acuerdo con la reacción autocatalítica elemental:

$$A + R \rightarrow R + R, \qquad k = 1 \text{ litro/mol . min}$$

Hemos de tratar F_{A0} = 1 mol/min de una alimentación de A puro (C_{A0} = 1 mol/litro, C_{R0} = 0) para lograr una conversión del 99 % en un reactor con recirculación. *a*) Calcúlese el caudal de recirculación que haga mínimo el tamaño del reactor con recirculación, y determínese este tamaño. Compárese este tamaño óptimo con *b*) un reactor que emplea una relación de recirculación R = 4, c) un reactor de mezcla completa, o sea R = ∞, *d*) un reactor de flujo en pistón, o sea R = 0.

Solución. ***a*) Pura la relación óptima de recirculación.** Para esta reacción en un reactor de recirculación, la ec. (6-21) da

$$\frac{V}{F_{A0}} = (R + 1)\int_{X_{Ai}=\frac{R X_{Af}}{R+1}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{kC_{A0}^2 X_A(1 - X_A)}$$

Integrando y simplificando, obtenemos para la ecuación de diseño:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{R + 1}{kC_{A0}^2}\ln\frac{1 + R(1 - X_{Af})}{R(1 - X_{Af})} \qquad \text{(i)}$$

Para calcular la relación óptima de recirculación hacemos mínimo el valor de V con respecto a R en la ec. (1); es decir, elegimos R de tal manera que satisfaga la condición de la ec. (6-28). En nuestro caso resulta:

$$\ln \frac{1 + R(1 - X_{Af})}{R(1 - X_{Af})} = \frac{R + 1}{R[1 + R(1 - X_{Af})]}$$

Sustituyendo el valor de X_{Af} = 0,99, y simplificando, la condición anterior se reduce a:

$$\ln \frac{1 + 0{,}01R}{0{,}01R} = \frac{R + 1}{R(1 + 0{,}01R)}$$

Efectuando el cálculo por tanteo resulta R = 0,19. Por consiguiente, el volumen necesario del reactor, ec. (i), es:

$$V = 1{,}19 \ln \frac{1{,}0019}{0{,}0019} = 7.46 \text{ litros}$$

b) Para la relación de recirculación, R = 4. Para esta condición la ecuación de diseño, ec. (i), da

$$V = 5 \ln \frac{1{,}04}{0.04} = 16{,}3 \text{ litros}$$

c) Para flujo en mezcla completa. A partir de la ecuación de' diseño del Capítulo 5, para esta cinética particular, da:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_{Af}}{kC_{Af}C_{Rf}} = \frac{X_{Af}}{kC_{A0}^2 X_{Af}(1 - X_{Af})}$$

Sustituyendo los valores conocidos, resulta:

$$V = \frac{499}{0{,}99(0{,}01)} = 100 \text{ litros}$$

d) Fara flujo en pistón. A partir de la ecuación de diseño del Capítulo 5, resulta:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{kC_{A0}^2 X_A(1 - X_A)}$$

Sustituyendo valores, tenemos:

$$V = \infty \text{ litros}$$

Este resultado muestra que esta reacción no podrá transcurrir en un reactor en el que el flujo del fluido se comporte estrictamente como flujo ideal en pistón.

BIBLIOGRAFÍA

Denbigh, K. G., *Trans. Faraday Soc.*, 40, 352 (1944).
Jenney, T. M., *Chem. Eng.*, 62. 198 (Dec. 1955).

REFERENCIAS

Jones. R. W.. *Chem. Eng. Progr.*, 47, 46 (1951).
Leclerc. V. R.. *Chem. Eng. Sci.*, 2, 213 (1953).
Lessells, G. A, *Chem. Eng.*, 64, 251 (Aug. 1957).
MacMullin, R. B.. y Weber. M., Jr., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 31, 409 (1935).
Schoenemann. K., *Chem. Eng. Sri.*, 8, 161 (1958).
Szepe, S., y Levenspiel, O.. *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 3, 214 (1964).

PROBLEMAS

6-1. En un reactor de flujo en pistón reacciona la sustancia A de acuerdo con una cinética de segundo orden, alcanzando una conversión del 95 %. Se adquiere un segundo reactor análogo al primero. Calcúlese el aumento de la capacidad de la instalación, para la misma con ersión, si estas dos unidades se conectan en paralelo o en serie, y si

a) los dos reactores son de flujo en pistón,

b) los dos reactores son de flujo en mezcla completa.

6-2. (a) Dedúzcase una expresión Rara la concentración de reactante en el flujo procedente de un conjunto de reactores de mezcla completa de diferentes tamaños conectados en serie, suponiendo que la reacción corresponde a una cinética de primer orden y que el tiempo de residencia en el i-ésimo reactor es τ_i.

(b) Demuéstrese que esa expresión se reduce a la ecuación encontrada en este capítulo cuando todos los reactores son del mismo tamaño.

6-3. Nuestra compañía tiene dos reactores de mezcla completa de distinto tamaño para la producción de un producto específico obtenido por una reacción homogénea de primer orden.

¿Cuál de las dos posibles asociaciones permite alcanzar la velocidad de producción máxima?

6-4. En un reactor de mezcla completa se efectúa una reacción de primer orden en fase líquida, con una conversión del 92 %. Se ha sugerido que se recircule una fracción de la corriente de producto (sin tratamiento adicional). Si el caudal de la alimentación no varía, ¿de qué modo afectará a la conversión?

6-5. En dos tanques ideales con agitación de 40.000 litros cada uno, conectados en serie, se han de tratar 100 litros/h de un fluido radioactivo que tiene una vida media de 20 horas. Calcúlese el descenso de su actividad a su paso a través del sistema.

6-6. Se está efectuando fa reacción elemental en fase líquida $A + B \rightarrow 2R + S$ en un reactor de flujo en pistón empleando cantidades equimolares de A y B. La conversión es del 96 %, con $C_{A0} = C_{B0} = 1$ mol/litro.

a) Indíquese en cuánto aumentaría la producción si se añadiera un reactor de mezcla completa 10 veces mayor que el de flujo en pistón en serie con la unidad existente, y cual ha de ser el primero de la serie.

b) Indíquese si influye la concentración de la alimentación, y en caso afirmativo et modo en que lo hace.

Nota: La conversión es la misma.

6-7. La reacción elemental A + B → R + S tiene lugar en una instalación que consta de un reactor de mezcla completa en el que se introducen las dos disoluciones reactantes, seguido de un reactor de flujo en pistón. Se emplea un gran exceso de B para que la reacción sea de primer orden con respecto a A.

Se han indicado varios métodos para aumentar la producción, uno de los cuales es invertir el orden de las dos unidades de reacción. ¿Cómo afecta este cambio a la conversión?

6-8. Se polimeriza cierta sustancia a temperatura elevada. Si la temperatura es mayor de 105 °C se obtiene un producto de propiedades inadecuadas, lo que conduce a operar a la temperatura de 102 "C. A esta temperatura la polimerización transcurre por medio de una reacción que se representa por una ecuación cinética de orden 1,5 con respecto al monómero. Se esta tratando el monómero en dos reactores, de igual tamaño, de mezcla completa conectados en serie, obteniéndose un producto en el cual el contenido en monómero es aproximadamente del 20 %. Se piensa en aumentar la producción incorporando un tercer reactor igual a los anteriores.

¿En que porcentaje ha de aumentarse el caudal de la alimentación para seguir obteniendo un producto que no contenga más del 20 % del monómero, si el tercer reactor se conecta para recibir lo que sale del segundo? Así tenemos los tres reactores conectados en serie.

6-9. Se investiga la cinética de la descomposición de A en fase acuosa en dos reactores de mezcla completa conectados en serie, el segundo de los cuales tiene doble volumen que el primero. En el estado estacionario, cuando la concentración de la alimentación es de 1 mol de A/litro y el tiempo medio de residencia es de 96 segundos en el primer reactor, la concentración en éste es 0,5 mol de A/litro y en el segundo 0,25 mol de A/litro. Determínese la ecuación cinética para la descomposición.

610. Se ha ideado el esquema siguiente para explorar la cinética de la descomposición de A, basándonos en el hecho de que un indicador coloreado permite saber cuando la concentración de A es menor de 0,1 mol/litro. Se introduce en el primero de dos reactores de mezcla completa conectados en serie, con un volumen de 400 cm^3 cada uno, una alimentación de 0.6 mol de A/litro.

El cambio de color ocurre en el primer reactor para una alimentación, en estado estacionario, de 10 cm^3/min. y en el segundo reactor Rara una alimentación. en estado estacionario, de 50 cm^3/min. Determínese la ecuación cinética para la descomposición de A basándose en estos datos.

6-11. La reacción elemental irreversible en fase acuosa A + B → R + S se efectúa isotérmicamente del siguiente modo: Se introducen caudales iguales de dos corrientes liquidas en un tanque de 4 litros; una de las corrientes contiene 0,020 mol A/litro y la otra 1,400 mol B/litro. La mezcla pasa después a través de un reactor de flujo en pistón de 16 litros. Se ha encontrado que en el tanque de mezcla se forma algo de R, siendo su concentración 0,002 mol/litro. Suponiendo que este tanque actúa como un reactor de mezcla completa, calcúlese la concentración de R a la salida del reactor de flujo en pistón así como la fracción de A inicial que se ha convertido en el sistema.

6-12. Dos reactores de mezcla completa de distinto tamaño están conectados en serie. Se sospecha que el orden en que están conectados, así como el tipo de reacción, pueden afectar al grado de conversión para un caudal de alimentación dado. Determínese, en general, para las reacciones con curvas de velocidad-concentración cóncavas o convexas, qué reactor debe ponerse en primer lugar. ¿Cómo se aplica esto a reacciones de orden n?

613. En un reactor de flujo en pistón que opera isotérmicamente con una relación de recirculación igual a la unidad, se efectúa la reacción elemental de segundo orden en fase líquida 2 A → 2 R, con una conversión igual a 2/3. Calcúlese la conversión si no se emplea recirculación.

6-14. Calcúlense las condiciones de operación que hacen mínimo el volumen del reactor con recirculación necesario para alcanzar Ca = 0.9 mol/litro, para la reacción y alimentación del ejemplo (6-6). Compárese este volumen con el correspondiente al de flujo en pistón y al de flujo en mezcla completa.

6-15. El reactante A se descompone de acuerdo con la reacción de primer orden A → R. Disponemos de dos corrientes de alimentación

Alimentación 1: $C_{A0} = 1$, $F_{A0} = 1$
Alimentación 2: $C_{A0} = 2$, $F_{A0} = 2$

que han de reaccionar para obtener $C_{A,\,salida} = 0{,}25$. Tratando la corriente 1 en un reactor de flujo en pistón, el volumen necesario es V_1. Para las dos corrientes de alimentación, determínese el dispositivo de volumen total mínimo, manteniendo el valor de $C_{A,\,salida} = 0{,}25$, y calcúlese este volumen mínimo.

6-16. a) Con referencia a la Fig. 6-P16, demuéstrese que la relación de tamaños óptima de tres reactores de mezcla completa en serie se alcanza cuando X_1 y X_2 están localizados de modo que:

(tangente en P) = (pendiente LM)
(tangente en Q) = (pendiente MN)

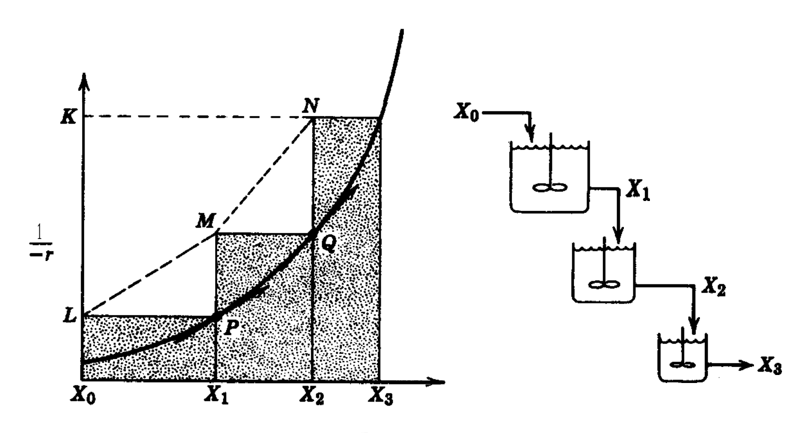


Fig. 6-P16.

b) Indíquese un procedimiento para evaluar X_1 y X_2, conocida la conversión final X_3.

c) Indíquese brevemente la manera de hacer extensivo este procedimiento a N reactores en serie.

Nora. Esta solución sólo representa el valor 6ptimo cuando la velocidad aumenta de modo continuo con la conversión.

6-17. En dos reactores de mezcla completa conectados en serie se efectúa una reacción de primer orden. Demuéstrese que el volumen total de los dos reactores es mínimo cuando son del mismo tamaño.

6-18. Repítase el ejemplo (6-2) con dos modificaciones: primera, utilizaremos un reactor de flujo en pistón cuyo coste por unidad de volumen es idéntico al del reactor de mezcla completa; segunda, la velocidad de reacción viene dada por:

$$-r_A = (2 \text{ litros/mol} \cdot \text{hr}) C_A^2$$

6-19. La reacción de segundo orden en fase acuosa, a la temperatura ambiente, transcurre del modo:

$$A \rightarrow R, \qquad -r_A = (1 \text{ litro/mol} \cdot \text{hr}) C_A^2, \qquad C_{A0} = 1 \text{ mol/litro}$$

Pretendemos obtener este producto de modo discontinuo, manteniendo la carga en el recipiente un día y una noche. Indíquese cómo ha de operar la unidad:

a) para que la velocidad de formación de R sea máxima,

b) para obtener los beneficios máximos, si se prescinde de la sustancia A que no ha reacccionado,

c) para obtener los beneficios máximos, si se separa la sustancia A que no ha reaccionado y se vuelve a utilizar, suponiendo que el coste de separación es nulo,

d) para obtener los beneficios máximos, si la sustancia A que no ha reaccionado se recupera con un coste igual al 50 % de su valor inicial.

Calcúlense los beneficios diarios para los cuatro casos anteriores.

Datos. El tiempo de parada entre cargas es de 1 hora. El coste de reactante es de 7.500 ptas. por carga, y el valor del producto viene dado por 15.000 X_A ptas./carga.

6-20. Mediante un proceso previo se dispone de 100 moles de A Por hora con una concentración de 0,1 mol/litro. Esta corriente reacciona con B Para Producir R y S. La reacción transcurre de acuerdo con la reacción elemental en fase acuosa

$$A + B \xrightarrow{k} R + S, \qquad k = 5 \text{ litros/mol} \cdot \text{hora}$$

La cantidad de R necesaria es de 95 mol/h. Se extrae R de. la mezcla reaccionante, destruyéndose A y B; por consiguiente, no puede utilizarse recirculación de los reactantes.

Calcúlese el tamaño Optimo del reactor así como la composición de la alimentación para este proceso.

Datos: El coste de B en forma cristalina es de 100 ptas./mol. Es altamente soluble en la solución acuosa y aun cuando está presente en grandes cantidades no altera la composición de A en las soluciones. Los costes de funcionamiento son de 1,10 ptas./hr. litro para reactores de flujo en pistón y de 0,30 ptas./hr. litro para reactores de flujo en mezcla completa.

6-21. Una instalación comercial produce 40 kmoles de **R/hora** por hidrolisis de una alimentación que contiene 1 **kmol/m³** de reactante A, en un reactor de mezcla completa. Como consecuencia del gran exceso de agua utilizada la reacción puede considerarse de primer orden, A → R. aunque es bimolecular. La corriente de salida del reactor va a una columna de extracción en contracorriente en la que R se extrae cuantitativamente. El 2 % del A que entra como alimentación sale del sistema sin reaccionar. Los costes fijos y de operación para este proceso son 1500 ptas./hora; el coste del reactante es de 75 ptas./kmol, y R se vende a 100 ptas./kmol. Se sospecha que la planta no esta operando en condiciones óptimas, y 'ha de estudiarse el funcionamiento de la instalación para lograr la optimización.

a) ¿Qué beneficios horarios se están obteniendo?

6) ¿Cómo podría operar la instalación (caudal de A, conversión de A y velocidad de producción de R) para hacer que los beneficios fuesen máximos? ¿Cuáles son estos beneficios por hora?

Nota: Todo el R producido puede venderse. El equipo de separación es flexible, ya que ha sido diseñado para adaptarse a grandes cambios en la capacidad.

6-22. Se pretende beneficiar la corriente de desecho de un proceso. Esta corriente (20 000 litros/día) contiene un producto químico A (0,01 Kg/litro) que puede hidrolizarse en solución acuosa para dar el producto químico R (valor = 75 ptas/Kg transformado). El producto R puede recuperarse de la disolución a un coste despreciable mientras que el producto A que no ha reaccionado se desecha. A partir de los datos indicados a continuación, calcúlese el tamaño del reactor de mezcla completa que hará máximos:

a) los beneficios,

b) el coeficiente de giro de la inversión.

Datos: Tomando como base el año, el coste del reactor y los accesorios, incluyendo la depreciación y *los* intereses, es:

$$\$_m = 16\ 875 \text{ ptas } V^{1/2}, \text{ expresando el volumen en litros}$$

Coste de funcionamiento

$$= 1500 \text{ ptas/día de operación}$$

trabajando 300 días/año. La reacción de hidrólisis es de primer orden con respecto a A, y su coeficiente cinético es $k = 0{,}25/\text{hr}$.

6-23. En un reactor se ha de obtener un producto R a partir de una alimentación $C_{A0} = 1$ mol/litro. Se trata de una reacción en fase líquida que a la temperatura ambiente transcurre como sigue:

$$A \rightarrow R, \qquad -r_A = (1\ \text{hr}^{-1})C_A$$

a) Si se opera por cargas sucesivas, día y noche, calcúlese la conversión y el tiempo de reacción que harán máxima la velocidad de producción de R. ¿Cuál es el beneficio (ingresos netos/día) en estas condiciones?

b) ¿Cuáles serían las condiciones de operación para obtener el beneficio máximo por carga, y el valor de estos beneficios, tomando como base el día?

c) ¿Cómo ha de operar el reactor discontinuo para obtener el beneficio máximo, y cual sera el beneficio por día?

d) Este reactor puede transformarse en un reactor de flujo de mezcla completa, ¿se obtendrían mayores beneficios con este reactor transformado que con el discontinuo (indíquense las condiciones óptimas de operación y los beneficios diarios)?

Datos: Para el funcionamiento discontinuo, el tiempo de carga, limpieza y descarga es de 1 hr; para el funcionamiento en flujo en mezcla completa no hay tiempo de paro. El coste del

fluido reactante es de 7500 ptas./carga. El valor del producto depende de la conversión y viene dado por 15 000 X_A ptas./carga. El coste de operación en funcionamiento discontinuo es 375 ptas./hora y en mezcla completa 375 ptas./día.

6-24. La reacción por la cual se forma R es A → R, cuya ecuación cinética es

$$-r_A = (0{,}01 \text{ litros/mol-hora})\ C_A \cdot C_R$$

Partiendo de una alimentación de A puro (100 mol/litro; 7,50 ptas./mol) se producen 1000 mol de R/hora, usando un solo reactor de mezcla completa o un reactor de mezcla completa seguido de un separador de A-R. en cuyo caso el A sin reaccionar puede recircularse y volverse a utilizar. El separador opera por un proceso de extracción, el cual, por un equilibrio de fase favorable, produce corrientes de A y R prácticamente puras. Su coste es 600 ptas./hora + 7,50 ptas./litro de fluido tratado. El coste horario del reactor de mezcla completa es de 600 ptas. + 0,75 ptas./litro de reactor. Supóngase que la densidad de todas las mezclas de A y R es constante.

¿Qué sistema, el reactor solo o el reactor con separador, es más económico; cuál es el coste unitario del producto R en cada caso?

6-25. La producción actual de un producto R no cubre las necesidades del mercado, por lo cual se ha de hacer un estudio exploratorio del modo de aumentar la producción. El producto R se forma por una reacción elemental irreversible de A con B en un reactor de mezcla completa. A causa del gran exceso de B utilizado en la reacción, ésta puede considerarse de primer orden con respecto a A con un coeficiente cinético k. R se separa cuantitativamente de la corriente de salida del reactor y se descarga. El equipo de separación es bastante flexible y pueden manejarse fácilmente caudales muy diferentes.

a) En general, si la alimentación de A a α ptas./Kmol entra en un reactor de mezcla completa de volumen V litros, con una concentración C_{A0} Kmol/litro a razón de F_{A0} Kmol/hora, calcúlese la conversión de A para la cual el coste unitario del producto R es mínimo, Los costes fijos y de funcionamiento son γ ptas./h.

b) En estas condiciones, ¿cuál es el coste unitario del R producido?

c) Sugiérase cómo podría funcionar la planta (conversión del reactivo y velocidad de producción de R), y cómo podría hacerse máxima la producción manteniendo fijo el coste unitario del producto.

d) ¿Cuál es el coste mínimo del R producido, y a qué conversión del reactante y a qué velocidad de producción corresponde?

Datos: A se suministra a 300 ptas./Kmol con una concentración de 0,1 mol/litro. El coste de B es insignificante.

Las cargas fijas y de operación para el reactor y el sistema de separación son 1.500 pesetas/hora.

En nuestro caso la velocidad de producción es $F_R = 25$ Kmol R/hora para la conversión $X_A = 0{,}95$.

7

Diseño para reacciones múltiples

En el capítulo anterior, sobre reacciones simples, hemos visto que el diseño (tamaño) del reactor dependía del tipo de flujo en el recipiente. En este capítulo ampliamos el estudio a reacciones múltiples, y veremos que para éstas reacciones, tanto el tamaño del reactor como la distribución de los productos de reacción, están afectados por el tipo de flujo dentro del recipiente. Hemos de insistir en la distinción fundamental entre una reacción *simple* y las reacciones *múltiples:* la reacción simple necesita solamente una expresión cinética para describir su comportamiento, mientras que las reacciones múltiples necesitan más de una expresión cinética.

Como las reacciones múltiples son de tipos tan variados y parecen tener muy poco en común, no parece lógico la búsqueda de principios generales para efectuar el diseño. Sin embargo, todos los esquemas de reacciones múltiples pueden considerarse como combinación de dos tipos fundamentales de reacciones: reacciones en *paralelo* y reacciones en *serie.* Como estos dos tipos fundamentales de reacciones son las piezas básicas o componentes de sistemas de reacción más complicados, que podemos denominar reacciones *serie-paralelo,* vamos a estudiarlas en primer lugar y determinar sus características. Después seleccionaremos un determinado sistema serie-paralelo y veremos cómo su comportamiento está regido por sus reacciones componentes en paralelo y en serie.

Veamos el planteamiento general y la nomenclatura. En primer lugar, encontramos que es más conveniente operar con las concentraciones que con las conversiones; en segundo lugar, vemos que para determinar la distribución del producto se elimina la variable tiempo, dividiendo una ecuación cinética por la otra; finalmente, se deducen las ecuaciones que relacionan las velocidades de cambio de ciertos componentes del sistema con respecto a otros. Estas relaciones son relativamente fáciles de analizar. Resultan así dos tratamientos analíticos diferentes: uno para la determinación del tamaño del reactor y otro para la distribución del producto.

Las dos condiciones (pequeño tamaño de reactor y cantidad máxima de pro-

ducto deseado) pueden estar en contraposición, de tal manera que un diseño puede ser muy bueno con respecto a una condición y malo con respecto a la otra. En este caso un análisis económico nos conducirá a una solución de compromiso. En general, la distribución del producto es el factor controlante; en consecuencia, este capítulo está relacionado principalmente con la optimización con respecto a la distribución del producto, factor que no interviene en las reacciones simples.

Hemos de indicar finalmente, que, en este capítulo, no consideramos los efectos de expansión; es decir, tomamos siempre $\varepsilon = 0$. Esto significa que podemos emplear indistintamente el tiempo medio de residencia, el tiempo de permanencia en el reactor, el tiempo espacial y la velocidad espacial recíproca.

REACCIONES EN PARALELO

Estudio cualitativo sobre la distribución del producto. Consideremos la descomposición de A por cada uno de los mecanismos siguientes:

$$A \xrightarrow{k_1} R \quad \text{(producto deseado)} \tag{7-1a}$$

$$A \xrightarrow{k_2} S \quad \text{(producto no deseado)} \tag{7-1b}$$

con las ecuaciones cinéticas correspondientes:

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A{}^{a_1} \tag{7-2 a}$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A{}^{a_2} \tag{7-2 b}$$

Dividiendo la ec. (7-2 *b)* por la ec. (7-2 a), obtenemos una medida de las velocidades relativas de formación de R y S:

$$\frac{r_S}{r_R} = \frac{dC_S}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} C_A^{a_2 - a_1} \tag{7-3}$$

y deseamos que esta relación sea lo más pequeña posible.

C_A es el único factor que podemos ajustar y controlar (k_1, k_2, a_1 y a_2 son constantes para un sistema determinado y a una temperatura dada) y podemos mantener C_A en un valor bajo durante el transcurso de la reacción por uno de los mé-

todos siguientes: empleando un reactor de mezcla completa, manteniendo conversiones altas, aumentando la cantidad de inertes en la alimentación, o disminuyendo la presión en un sistema en fase gaseosa. Por el contrario, podemos mantener C_A en un valor alto empleando un reactor discontinuo o un reactor de flujo en pistón, manteniendo conversiones bajas, eliminando inertes en las corrientes de alimentación, o aumentando la presión en los sistemas de fase gaseosa.

Para las reacciones de la ec. (7-1) veamos si la concentración de A deberá mantenerse alta o baja.

Si $a_1 > a_2$, o sea si el orden de la reacción deseada es mayor que el de la reacción no deseada, entonces $a_2 - a_1$ es negativo y, en este caso, de la ec. (7-3) se deduce que es conveniente utilizar una concentración alta de reactante. puesto que con ello disminuye la relación S/R. En consecuencia, un reactor discontinuo o un reactor de flujo en pistón, favorecerá la formación del producto R y requerid un tamaño mínimo de reactor.

Si $a_1 < a_2$, o sea si el orden de la reacción deseada es menor que el de la reacción no deseada, necesitamos una concentración baja del reactante para favoreccr la formación de R, lo que requiere un reactor de gran tamaílo. La necesidad de obtener el producto deseado se opone al empleo de un reactor de pequeño tamaño. En este caso, el diseño óptimo se deduce por un balance económico que nos dará una solución de compromiso.

Si $a_1 = a_2$, o sea si las dos reacciones son del mismo orden, entonces la ec. (7-3) se convierte en

$$\frac{r_S}{r_R} = \frac{dC_S}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} = \text{constante}$$

Por consiguiente, la distribución del producto está fijada solamente por k_2/k_1 y no depende del tipo de reactor empleado. En consecuencia, el diseño estará regido por el volumen del reactor.

Por otra parte, también podemos controlar la distribución del producto variando k_2/k_1, pudiendo realizar esto de dos maneras:

1. Variando la temperatura de operación, ya que si las energías de activación de las dos reacciones son diferentes puede modificarse k_2/k_1. (En el capítulo 8 consideramos este problema).

2. Empleando un catalizador, puesto que una de las características más importantes de un catalizador es su selectividad para acelerar o decelerar reacciones específicas. Ésta puede ser una manera mucho más efectiva para controlar la distribución del producto, que cualquiera de los métodos discutidos anteriormente.

Para otras reacciones en paralelo el razonamiento es análogo; por ejemplo, consideremos las reacciones :

$$A + B \xrightarrow{k_1} R, \text{ deseada} \qquad r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^{a_1} C_B^{b_1} \tag{7-4}$$

$$A + B \xrightarrow{k_2} S, \text{ no deseada} \qquad r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^{a_2} C_B^{b_2} \tag{7-5}$$

Dividiendo la ec. (7-5) por la ec. (7-4) resulta:

$$\frac{r_S}{r_R} = \frac{dC_S}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} C_A^{a_2 - a_1} C_B^{b_2 - b_1} \tag{7-6}$$

y como R es el producto deseado, hemos de hacer mínimo el valor de

$$\frac{dC_S}{dC_R} \quad \text{o} \quad \frac{k_2}{k_1} C_A^{a_2 - a_1} C_B^{b_2 - b_1}$$

Por consiguiente, hemos de estudiar separadamente si $a_2 - a_1$ y $b_2 - b_1$ son positivos o negativos, lo cual nos permitirá deducir si A o B han de mantenerse a concentraciones bajas o altas.

Nuestras deducciones cualitativas se pueden resumir del modo siguiente:

Para las reacciones en paralelo la concentracidn de los reactantes constituye la clave para el control de la distribución del producto. Una concentracidn alta del reactante favorece la reaccidn de orden mayor, una concentracidn baja favorece la reacción de orden menor, y para reacciones del mismo orden la distribución del producto no depende de la concentracidn del reactante.

A partir de estas consideraciones resulta que pueden interesarnos varias combinaciones de concentraciones altas y bajas de los reactantes, según la cinética de las reacciones en paralelo. Estas combinaciones pueden obtenerse controlando la concentración de alimentación, poniendo ciertos componentes en exceso, y empleando el tipo de contacto adecuado entre los fluidos reaccionantes. Las Figs. 7-1 y 7-2 muestran los métodos para poner en contacto dos fluidos reactantes en operación continua y discontinua, mediante los cuales las concentraciones de estos dos fluidos se mantienen: las dos altas, las dos bajas, una alta y otra baja. En general, para llegar al tipo de contacto más adecuado hemos de considerar: el número de fluidos reaccionantes. la posibilidad de recirculación. y el coste de cada uno de los dispositivos posibles.

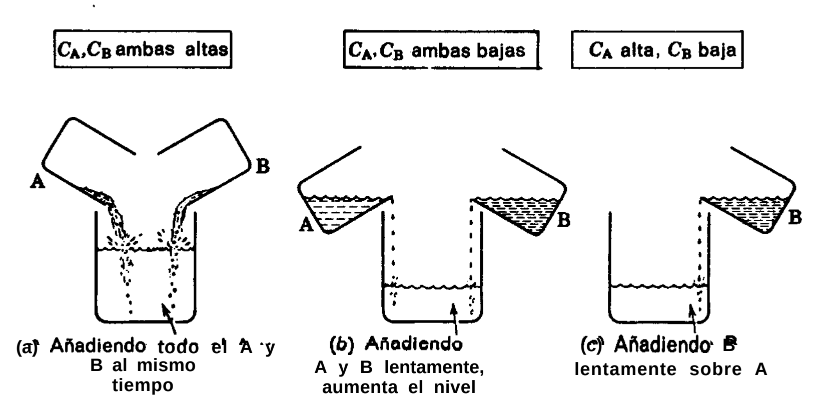


Fig. 7-1. Tipos de contacto para varias combinaciones de concentraciones altas y bajas de los reactantes en operaciones discontinuas.

En cualquier caso, el empleo de modelos de contacto adecuados es el factor crítico para obtener una distribución favorable del producto en reacciones múltiples.

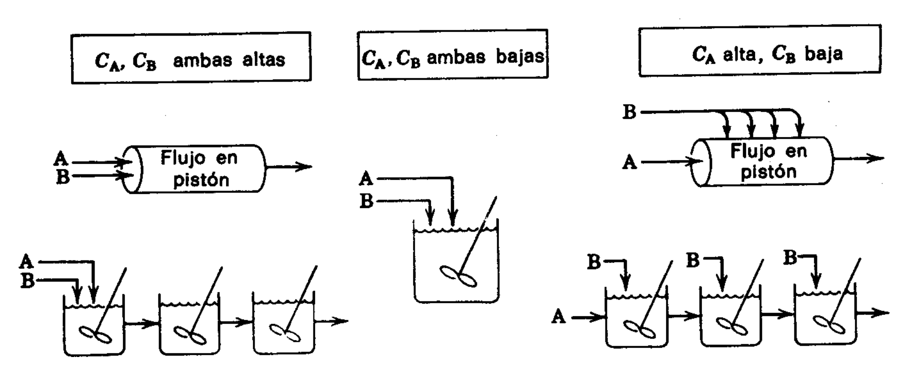


Fig. 7-2. Tipos de contacto para varias combinaciones de concentraciones altas y bajas de reactantes en operaciones de flujo continuo.

Ejemplo 7-1. Modelos de contacto para reacciones en paralelo

La reacción deseada en fase líquida:

$$A + B \xrightarrow{k_1} R + T \qquad \frac{dC_R}{dt} = \frac{dC_T}{dt} = k_1 C_A C_B^{0.3} \qquad \text{(i)}$$

va acompañada de la reacción lateral no deseada

$$A + B \xrightarrow{k_1} S + U \qquad \frac{dC_S}{dt} = \frac{dC_U}{dt} = k_2 C_A^{0,5} C_B^{1,8} \tag{ii}$$

Desde el punto de vista de la distribución favorable del producto, ordénense los esquemas de contacto de la Fig. 7-2 desde el mas adecuado hasta el menos adecuado.

Solución. Dividiendo la ec. (ii) por la (i) da la relación:

$$\frac{r_S}{r_R} = \frac{k_2}{k_1} C_A^{-0,5} C_B^{1,5}$$

que hemos de mantener en el valor mas bajo posible. De acuerdo con la normativa de las reacciones en paralelo hemos de mantener C_A alta y C_B baja, y como esta relación está más afectada por la variación de la concentración de B que por la de A, es más importante emplear valores bajos de C_B que altos de CA. Por consiguiente, el orden preferente de los esquemas de contacto es el indicado en la Fig. 7-El.

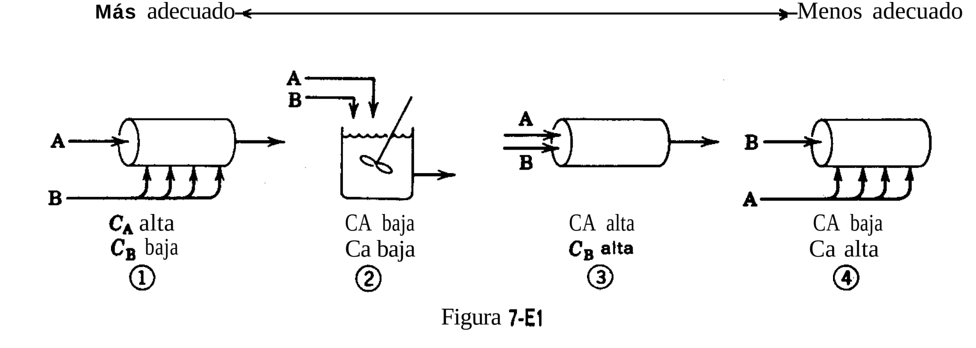


Figura 7-E1

Nora: En el ejemplo (7-2) se confirman estas conclusiones cualitativas. Hemos de indicar también que hay otros esquemas de contacto que resultan más adecuados que el mejor de los esquemas considerados en este ejemplo; por ejemplo, si podemos utilizar exceso de reactante, o si se puede separar y recircular el reactante no convertido, es posible aumentar considerablemente la distribución del producto.

Estudio cuantitativo de la distribución del producto y del tamaño del reactor

Si conocemos las ecuaciones cinéticas para cada una de las reacciones podemos determinar cuantitativamente la distribución del producto y el tamaño del reactor. Para evaluar la distribución es conveniente introducir dos términos: φ y Φ. En primer lugar consideremos la desaparición del reactante A, y sea φ la fracción

de A que desaparece en cualquier instante transformándose en el producto deseado R. Este término se denomina rendimiento *fraccional* instantáneo *de* R, o sea

$$\varphi = \left(\frac{\text{moles de R formados}}{\text{moles de A que han reaccionado}}\right) = \frac{dC_R}{-dC_A} \tag{7-7}$$

Para cualquier conjunto dado de reacciones y ecuaciones cinéticas, φ es una función específica de C_A, y como en general C_A varía a lo largo del reactor, φ también variará con la posición en el reactor. Por consiguiente, definimos Φ como la fracción de todo el componente A que ha reaccionado y se ha convertido en R, y le denominamos ***rendimiento fracciona1 global de R.*** Entonces, el rendimiento fracciona1 global es la media de los rendimientos fraccionales instantáneos de todos los puntos del interior del reactor. En consecuencia podemos escribir:

$$\Phi = \left(\frac{\text{todo el R formado}}{\text{todo el A que ha reaccionado}}\right) = \frac{C_{Rf}}{C_{A0} - C_{Af}} = \frac{C_{Rf}}{(-\Delta C_A)} = \bar{\varphi} \text{ en el reactor} \tag{7-8}$$

Este rendimiento fracciona1 global es el que realmente nos interesa ya que da la distribución del producto a la salida del reactor. La determinación del valor medio de φ depende del tipo de flujo a través del reactor. Así, para *flujo* en *pistón,* en el que C_A cambia progresivamente a lo largo del reactor, tenemos:

$$\Phi_p = \frac{-1}{C_{A0} - C_{Af}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi \, dC_A = \frac{1}{\Delta C_A} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi \, dC_A \tag{7-9}$$

Para *flujo en mezcla completa* la composición de C_A es la misma en todos los puntos del reactor, por lo tanto φ también será constante en todo el reactor, y tenemos.

$$\Phi_m = \varphi_{\text{calculada para } C_{Af}} \tag{7-10}$$

Los rendimientos fraccionales para los reactores de mezcla completa y flujo en pistón, en los que durante el proceso la concentración de A pasa de C_{A0} a C_{Af}, están ralacionados por :

$$\Phi_m = \left(\frac{d\Phi_p}{dC_A}\right)_{\text{para } C_{Af}} \quad \text{y} \quad \Phi_p = \frac{1}{\Delta C_A} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \Phi_m \, dC_A \tag{7-11}$$

Estas expresiones permiten predecir el rendimiento de un tipo de reactor conocido el rendimiento del otro.

El rendimiento fracciona1 global para una serie de reactores de mezcla completa 1, 2, . . . , N en los que las concentraciones de A son $C_{A1}, C_{A2}, \ldots, C_{AN}$, se obtiene sumando los rendimientos fraccionales de cada uno de los N reactores multiplicados por la diferencia de concentraciones alcanzada en cada reactor, es decir:

$$\varphi_1(C_{A0} - C_{A1}) + \cdots + \varphi_N(C_{A,N-1} - C_{AN}) = \Phi_{N\,\text{mezcla}}(C_{A0} - C_{AN})$$

de donde:

$$\Phi_{N\,\text{mezcla}} = \frac{\varphi_1(C_{A0} - C_{A1}) + \varphi_2(C_{A1} - C_{A2}) + \cdots + \varphi_N(C_{A,N-1} - C_{AN})}{C_{A0} - C_{AN}} \quad (7\text{-}12)$$

La concentración de salida de R se obtiene directamente a partir de la ec. (7-8) para cualquier tipo de reactor, o sea:

$$C_{Rf} = \Phi(C_{A0} - C_{Af}) \quad (7\text{-}13)$$

y en la Fig. 7-3 se indica como se determina C_R en diferentes tipos de reactores. Para un reactor de mezcla completa, o reactores de mezcla completa en serie, la concentración óptima de salida que ha de alcanzarse, la que hace máxima a C_R, se puede calcular determinando el rectángulo de área máxima (véase el Capítulo 6).

La forma de la curva de φ frente a C_A determina el tipo de flujo que conduce a la mejor distribución del producto. En la Fig. 7-4 se representan formas características de estas curvas para las que son más convenientes el empleo de un reactor de flujo en pistón, uno de mezcla completa, y uno de mezcla completa seguido de otro de flujo en pistón, respectivamente.

Estas expresiones del rendimiento fracciona1 permiten relacionar la distribución de los productos en distintos tipos de reactores, y encontrar el mejor esquema

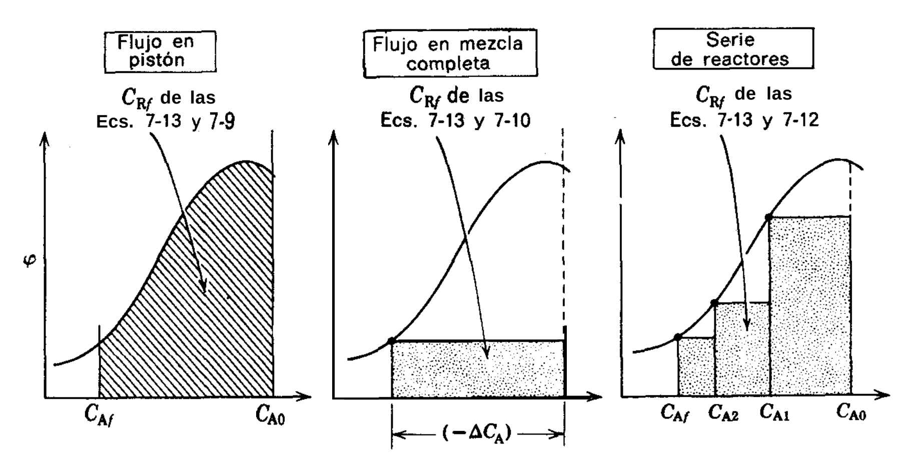


Fig. 7-3. Las áreas sombreadas dan el R total formado.

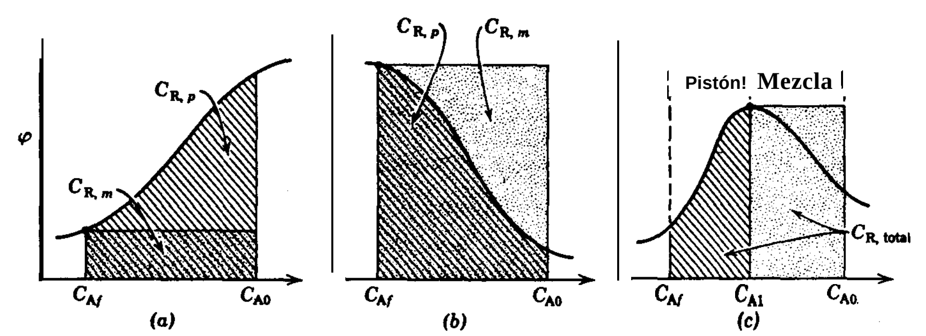


Fig. 7-4. El tipo de contacto al que le corresponde el área mayor produce la máxima cantidad de R; (a) es mejor el flujo en pistón, (b) es mejor el flujo en mezcla completa, (c) es mejor el flujo en mezcla completa hasta C_{A1} y después el flujo en pistón.

de contacto. Sin embargo, antes de utilizar con seguridad estas relaciones ha de cumplirse una condición: que tengamos la certera de que las reacciones se efectúan en paralelo sin que ningún producto influya sobre la velocidad de cambio de la distribución del producto. El método más fácil de comprobarlo consiste en añadir producto a la alimentación y ver que no se altera la distribución del producto.

Hasta ahora el rendimiento fracciona1 de R se ha tomado como función sólo de C_A, y se ha definido sobre la base de la cantidad consumida de este compuesto. En una definición más general, cuando hay más de un reactante, el rendimiento fracciona1 puede basarse en un solo reactante, en todos los reactantes, o en todos los productos formados; el emplear una u otra de estas definiciones es cuestión de conveniencia. Así, en general, definimos $\varphi(M/N)$ como el rendimiento fracciona1 instantáneo de M basado en la desaparición o formación de N.

Denbigh (1944, 1961) estudió el empleo del rendimiento fracciona1 para determinar la distribución del producto en reacciones en paralelo.

La determinación del volumen del reactor no es diferente de la que se hace para una reacción simple, si tenemos en cuenta que la velocidad global de desaparición del reactante por diversos caminos en paralelo es igual a la suma de las velocidades para cada uno de los caminos, o sea:

$$r = r_1 + r_2 + \cdots$$

Ejemplo 7-2. Distribución del producto para reacciones en paralelo

Para las reacciones competitivas en fase líquida

$$A + B \xrightarrow{k_1} R, \text{ deseada} \qquad \frac{dC_R}{dt} = 1{,}0 C_A C_B^{0,3}, \qquad \text{mol/l·min}$$

$$A + B \xrightarrow{k_2} S, \text{ no deseada} \qquad \frac{dC_S}{dt} = 1{,}0 C_A^{0,5} C_B^{1,8}, \quad \text{mol/l·min}$$

calcúlese la fracción de impureza en la corriente de producto para la conversión del 90 % de A y B puros, (las concentraciones de cada uno son 20 mol/l)

a) para flujo en pistón,

b) para flujo en mezcla completa,

c) para el mejor de los dos esquemas de contacto flujo en pistón-mezcla completa del ejemplo (7-1).

Solución. Para esta reacción la conversión fraccional instantánea de R viene dada por:

Figura 7-E2a.

$$\varphi = \frac{dC_R}{dC_R + dC_S} = \frac{k_1 C_A C_B^{0,3}}{k_1 C_A C_B^{0,3} + k_2 C_A^{0,5} C_B^{1,8}} = \frac{1}{1 + C_A^{-0,5} C_B^{1,5}}$$

a) ***Flujo en pistón.*** Con referencia al esquema de la Fig. 7-E2*a*, teniendo en cuenta que la concentración de partida de cada reactante en la alimentación combinada de entrada es $C_{A0} = C_{B0} =$ = 10 mol/l, y que $C_A = C_B$ en cualquier punto, a partir de la ec. (7-8) tenemos:

$$\Phi_p = \frac{-1}{C_{A0} - C_{Af}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi\, dC_A = \frac{-1}{10 - 1} \int_{10}^{1} \frac{dC_A}{1 + C_A} = \frac{1}{9} \ln (1 + C_A) \Big|_{1}^{10} = 0,19$$

Por lo tanto: impurezas en el producto R-S = 81 %.

b) ***Flujo en mezcla completa.*** Con referencia al esquema de la Fig. 7-E2*b*, a partir de la ec. (7-9) tenemos:

$$\Phi_m = \varphi_{\text{a la salida}} = \frac{1}{1 + C_{Af}} = \frac{1}{1 + 1} = 0,5$$

Por lo tanto: impurezas en el producto R -S = 50 %.

c) ***Flujo en pistón (A) -flujo en mezcla completa (B).*** Suponiendo que se introduce B en el reactor de modo que $C_B = 1$ mol/litro en cualquier punto, calculamos las concentraciones indicadas en el esquema de la Fig. 7-E2*c*. Teniendo en cuenta la variación de C_A a través del reactor, resulta:

$$\Phi = \frac{-1}{C_{A0} - C_{Af}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi\, dC_A = \frac{-1}{19 - 1} \int_{19}^{1} \frac{dC_A}{1 + C_A^{-0,5}(1)^{1,5}} = \frac{1}{18} \int_{1}^{19} \frac{dC_A}{1 + C_A^{0,5}}$$

$$= \frac{1}{18} \left[(19 - 1) - 2(\sqrt{19} - 1) + 2 \ln \frac{1 + \sqrt{19}}{2} \right] = 0,741$$

Por lo tanto: impurezas en el producto R -S = 25,9 %.

Nota: Estos resultados confirman las conclusiones cualitativas del ejemplo (7-1). También en el caso c), cuando C_B varía a lo largo del reactor, se observa que el análisis global se hace mucho más complicado. Para este caso véase Kramers y Westerterp (1963).

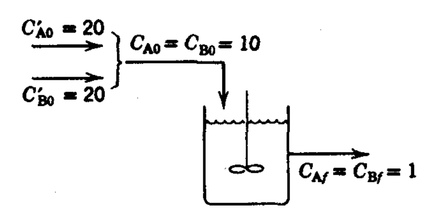


Figura 7-E2b.

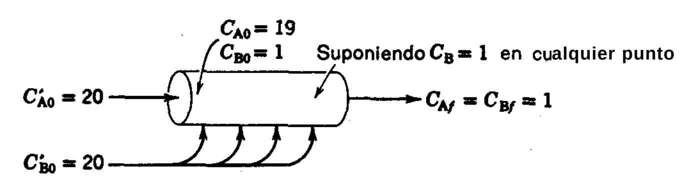


Figura 7-E2c.

Ejemplo 7-3. Condiciones de operación más adecuadas para reacciones en paralelo

Casi siempre la reacción deseada va acompañada de varias reacciones laterales no deseadas, unas de orden mayor y otras de orden menor. Para encontrar qut tipo de operación conduce a la mejor distribución del producto, consideremos el caso más sencillo, la descomposición en paralelo de A, C_{A0} = 2,

$$A \begin{cases} \nearrow R & r_R = 1 \\ \rightarrow S & r_S = 2C_A \\ \searrow T & r_T = C_A^2 \end{cases}$$

Calcúlese el valor máximo de Ca para condiciones isotérmicas

a) en un reactor de mezcla completa,

b) en un reactor de flujo en pistón,

c) en un reactor elegido libremente si el reactante A que no ha reaccionado puede separarse de la corriente de producto y retornar a la alimentación, con C_{A0} = 2.

Solución. Como S es el producto deseado pondremos los rendimientos fraccionales en función de S. Así:

$$\varphi(S/A) = \frac{dC_S}{dC_R + dC_S + dC_T} = \frac{2C_A}{1 + 2C_A + C_A^2} = \frac{2C_A}{(1 + C_A)^2}$$

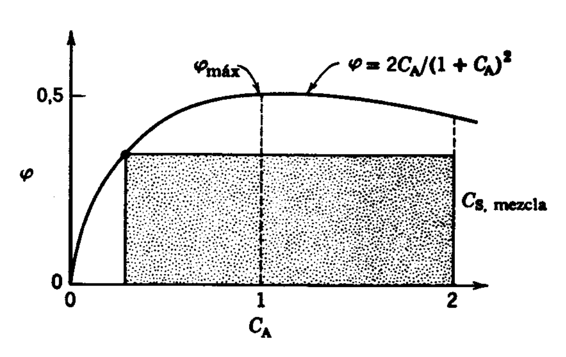


Figura 7-E3

Representando esta función obtenemos la curva de la Fig. 7-E3 cuyo máximo corresponde a:

$$\frac{d\varphi}{dC_A} = \frac{d}{dC_A}\left[\frac{2C_A}{(1 + C_A)^2}\right] = 0$$

y resolviendo esta ecuación tenemos

$$\varphi = 0{,}5 \quad \text{para } C_A = 1$$

a) Reactor de mezcla completa. La cantidad máxima de S se forma cuando el rectángulo bajo la curva de φ frente a C_A tiene el área máxima. Las condicione-s necesarias pueden calcularse gráficamente haciendo máxima el área del rectángulo, o bien analíticamente. Como se dispone de expresiones explícitas sencillas para las distintas magnitudes, utilizaremos el método analítico. Entonces, a partir de las ecs. (7-10) y (7-13) calculamos el área del rectángulo:

$$C_{Sf} = \Phi(S/A)\cdot(-\Delta C_A) = \varphi(S/A)\cdot(-\Delta C_A) = \frac{2C_A}{(1 + C_A)^2}(C_{A0} - C_A)$$

Derivando e igualando a cero para calcular las condiciones en las que se forma la cantidad máxima de S, tenemos:

$$\frac{dC_{Sf}}{dC_A} = \frac{d}{dC_A}\left[\frac{2C_A}{(1 + C_A)^2}(2 - C_A)\right] = 0$$

Efectuando operaciones, las condiciones óptimas de operación para un reactor de mezcla completa resultan:

$$\text{Ca,} = \tfrac{2}{3} \quad \text{para } C_{Af} = \tfrac{1}{2}$$

b) Reactor de flujo en pistón. La producción de S es máxima cuando el área bajo la curva de φ frente a C_A es máxima. Esto ocurre para la conversión del 100 % de A. por consiguiente, a partir de las ecs. (7-9) y (7-13) tenemos:

$$C_{Sf} = \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi(S/A)\, dC_A = \int_0^2 \frac{2C_A}{(1 + C_A)^2}\, dC_A$$

Evaluando esta integral resulta para las condiciones óptimas con flujo en pistón:

$$C_{Sf} = 0{,}867 \text{ para } C_{Af} = 0$$

c) cualquier reactor con separación y recirculación del reactante no utilizado. Como nada del reactante abandona al sistema sin convertirse, lo importante es operar en condiciones para las cuales el rendimiento fraccional sea máximo; esto es, Para $C_A = 1$ donde φ (S/A) $= 0{,}5$. Por consiguiente, deberemos emplear un reactor de mezcla completa que opere con $C_A = 1$. Entonces tendremos un 50 % de reactante A en la alimentación al sistema formando el producto S.

Nota: Resumiendo, tenemos:

$$\left(\frac{\text{moles de S formado}}{\text{moles de A que han reaccionado}}\right) = 0{,}33 \text{ para el apartado a)}$$
$$= 443 \text{ para el apartado } b)$$
$$= 0{,}50 \text{ para el apartado c)}$$

Por consiguiente, la distribución máxima del producto se obtiene con un reactor de mezcla completa que opere con las condiciones de φ máximo con separación y recirculación del reactante no utilizado. Este resultado es general para reacciones en paralelo de diferentes órdenes.

REACCIONES EN SERIE

Reacciones sucesivas de primer orden

Para facilitar la comprensión, consideremos que las reacciones

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S \qquad (7\text{-}14)$$

tienen lugar únicamente en presencia de la luz, deteniéndose cuando la luz se apaga y que, para una intensidad de radiación dada, las ecuaciones cinéticas son:

$$r_A = -k_1 C_A \qquad (7\text{-}15)$$

$$r_R = k_1 C_A - k_2 C_R \qquad (7\text{-}16)$$

$$r_S = k_2 C_R \qquad (7\text{-}17)$$

Nuestro estudio se centrara sobre estas reacciones.

Estudio cualitativo sobre la distribución de **los** productos. Para el estudio de un reactor que contiene A consideremos los dos caminos siguientes: primero, todo el contenido es irradiado de una sola vez; segundo, una pequeña corriente se retira continuamente del reactor, es irradiada, y vuelve al reactor. La velocidad de absorción de energía radiante es la misma en los dos casos. Los dos esquemas se muestran en las Figs. 7-5 y 7-6. Durante este proceso desaparece A y se forman productos. ¿Es diferente la distribución de los productos R y S por los dos caminos? Veamos si podemos contestar a esta pregunta, cualitativamente, para cualquier valor de los coeficientes cinéticos.

Por el primer camino, cuando su contenido se está irradiando todo al mismo tiempo, el primer rayo de luz afectará solamente a A debido a que, al principio,

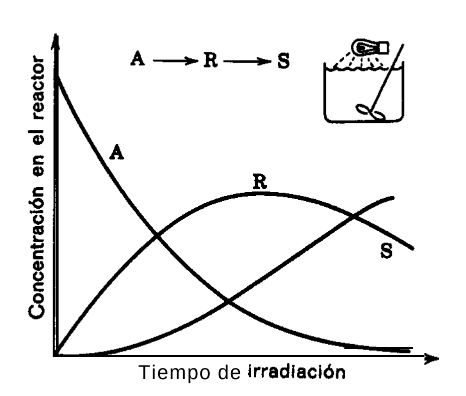


Fig. 7-5. Curvas concentración-tiempo si el contenido del reactor es irradiado uniformemente.

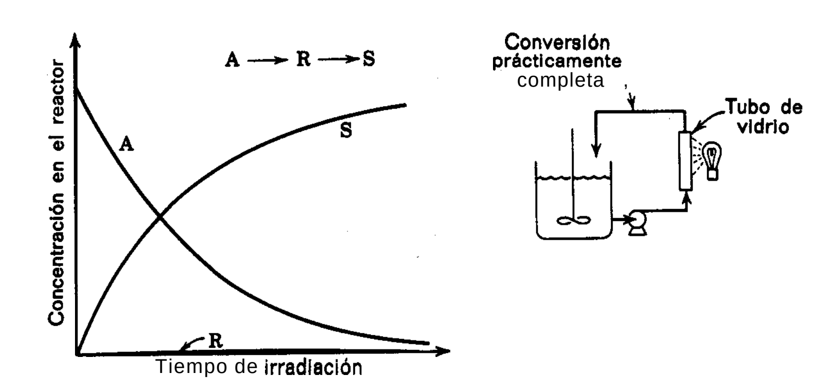


Fig. 7-6. Curvas concentración-tiempo si sólo se Irradia en cada Instante una parte del fluido contenldo en el reactor.

solamente está presente A; el resultado es que se forma R. El rayo siguiente de luz afectara tanto a A como a R; sin embargo, como A esta en gran exceso absorberá preferentemente,, la energía radiante para descomponerse y formar más R; por consiguiente, la concentración de R aumentará mientras que la de A disminuirá. Persistirá este comportamiento hasta que R alcance una concentración suficientemente alta para que pueda absorber tanta energía radiante como A; en este momento se alcanzará la concentración máxima de R. Después la descomposición de R será más rápida que su formación y su concentración disminuirá.

Una curva característica de concentración-tiempo se muestra en la Fig. 7-5.

Por el segundo camino de tratamiento de A, una pequeña fracción del contenido del reactor se retira continuamente, es irradiada y vuelve al reactor. Como la velocidad total de absorción es igual por ambos caminos la intensidad de radiación recibida por el fluido separado es mayor, y, si el caudal no es demasiado alto, el fluido irradiado puede reaccionar hasta la conversión completa. En este caso saldría del reactor la corriente A y volvería la corriente S. A medida que transcurre el tiempo, la concentración de A desciende lentamente en el reactor, la de S aumenta y la de R no existe. Este cambio progresivo se muestra en la Fig. 7-6.

Estos dos caminos conducen a diferentes distribuciones del producto, y representan los dos extremos en las posibilidades de operación: uno con la máxima formación posible de R, y otro con la mínima formación, o sin formación, de R. ¿Cómo podemos caracterizar mejor este comportamiento? Observamos que por el primer método el contenido del reactor permanece homogéneo, variando lentamente con el tiempo, mientras que en el segundo una corriente del fluido que ha reaccionado se mezcla continuamente con fluido nuevo; en otras palabras, se mezclan dos corrientes de composiciones diferentes. Estas consideraciones sugieren la siguiente regla que rige la distribución del producto para reacciones en serie:

Para reacciones en serie la mezcla de fluidos de composiciones diferentes es la clave de la formación del producto intermedio. La máxima cantidad posible de cualquier producto intermedio se obtiene cuando no hay mezcla de fluidos de composiciones diferentes en distintas etapas de conversión.

Como. frecuentemente, el producto intermedio R es el producto de reacción deseado, esta regla nos permite evaluar la eficacia de diversos sistemas reactores. Por ejemplo. los sistemas de flujo en pistón y discontinuos darán el máximo rendimiento de R, porque en ambos sistemas no hay mezcla de corriente de fluidos de composiciones diferentes. Por el contrario, el reactor de mezcla completa no dará un rendimiento de R tan alto debido a que la corriente de A puro se está mezclando continuamente en el reactor con un fluido que ya ha reaccionado.

En los ejemplos siguientes se aclaran estas consideraciones. Después hacemos un estudio cuantitativo que confirma este estudio cualitativo.

Ejemplo 7-4. Contacto favorable pare reacciones en serie

A partir de cada una de las parejas de dispositivos reactores de la Fig. 7-E4, selecciónese el método de operación que producirá la máxima cantidad de R, y explíquese brevemente el motivo de la selección. La reacción es $A \xrightarrow{luz} R \xrightarrow{luz} S$

Solución. *a*) Para una reacción relativamente lenta cualquiera de los dispositivos es satisfactorio produciendo una concentración máxima de R, pero para una reacción rápida con

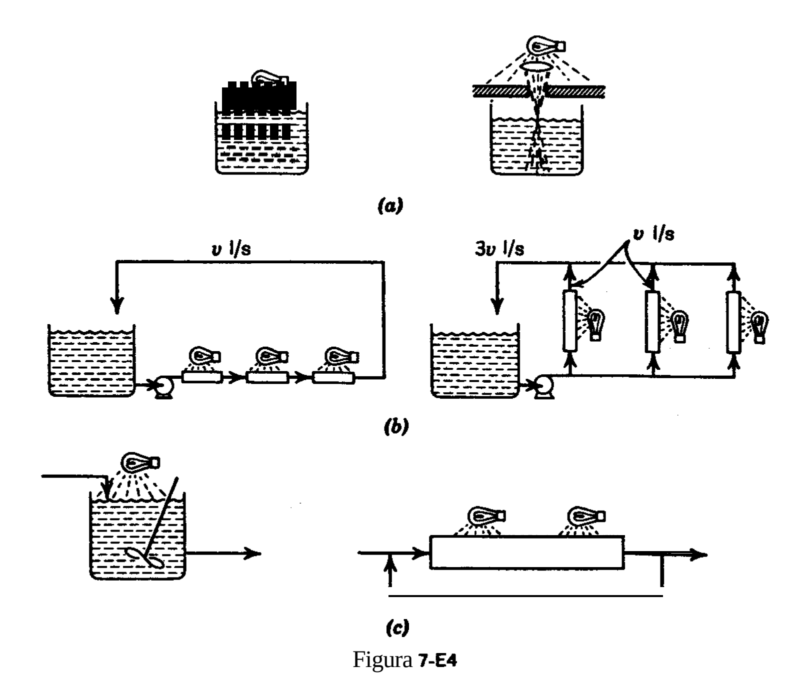


Figura 7-E4

mezcla insuficiente de fluido, la concentración de los productos en el haz de luz del segundo dispositivo puede ser mayor que la del fluido de los alrededores. La heterogeneidad resultante originará un descenso en el rendimiento de R. Por consiguiente, para reacciones rápidas es preferible el primer dispositivo.

b) Para reacciones bastante lentas, de manera que la conversión por paso sea muy pequeña, cualquier dispositivo sería satisfactorio; sin embargo, para una reacción rápida es preferible el segundo dispositivo porque la conversión del reactante por paso es aproximadamente la tercera parte que para el primer dispositivo. De este modo, se mezclan corrientes con diferencias de concentración más pequeñas.

c) Para estudiar este caso consideremos primero varias relaciones de recirculación en el segundo dispositivo. Sin recirculación tenemos un sistema de flujo en pistón sin mezcla de corrientes de composiciones diferentes; por consiguiente, se alcanza un rendimiento máximo de R. A medida que la relación de recirculación aumenta, el segundo dispositivo se aproxima a un reactor de mezcla completa, con lo cual resulta una disminución en el rendimiento de R. Por consiguiente, es preferible el segundo dispositivo sin recirculación.

Estudio cuantitativo para reactores de flujo en pistón o para reactores discontinuos

En el Capitulo 3 hemos deducido las ecuaciones que relacionan la concentración con el tiempo para todos los componentes de las reacciones del tipo monomolecular

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$$

en reactores discontinuos. Para deducirlas suponíamos que la alimentación río contenía los productos de reacción R o S. Si sustituimos el' tiempo de reacción por el tiempo espacial, se pueden aplicar también a los reactores de flujo en pistón las ecuaciones siguientes:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1\tau} \tag{3.47}$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}) \tag{3.49}$$

$$C_S = C_{A0} - C_A - C_R$$

La concentración máxima del producto intermedio y el tiempo necesario para alcanzar esta concentración vienen dados por:

$$\frac{C_{R,\,máx}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)} \tag{3.52}$$

$$\tau_{p,opt} = \frac{1}{k_{media\ log}} = \frac{\ln (k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \tag{3.51}$$

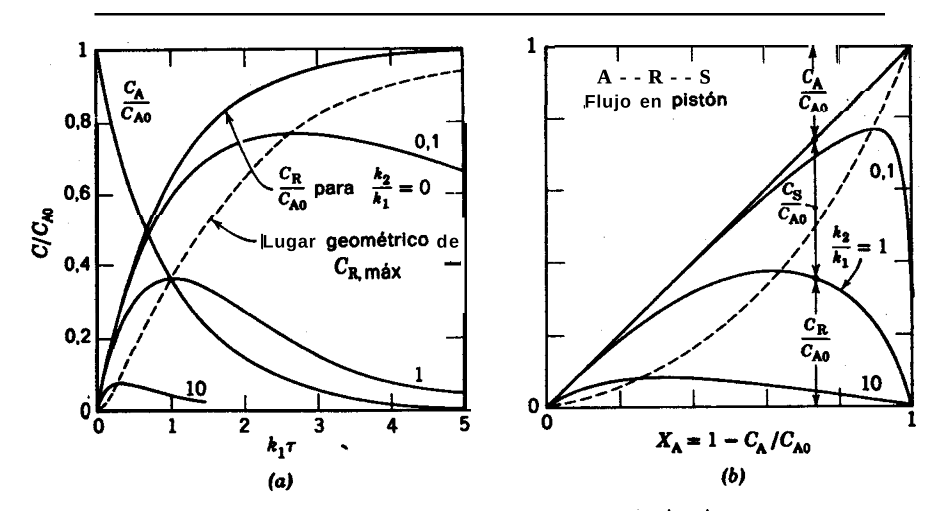


Fig. 7-7. Comportamiento de las reacciones del tipo monomolecular:

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$$

en un reactor de flujo en pistón: *(a)* Curvas concentración-tiempo. *(b)* Concentraciones relativas de los componentes.

En este punto también la velocidad de formación de S es la más rápida.

En la Fig. 7-7*a*, construida para diversos valores de k_2/k_1, se muestra cómo esta relación rige las curvas concentración-tiempo del producto intermedio R. La Fig. 7-7*b*, una representación independiente del tiempo, relaciona la concentración de todos los componentes de la reacción.

Estudio cuantitativo para el reactor de mezcla completa. Veamos cómo se construyen las curvas concentración-tiempo para esta reacción cuando tiene lugar en un reactor de mezcla complet'.. Efectuaremos los cálculos con referencia a la Fig. 7-8. La deducción también estará limitada a una alimentación que no contenga los productos de reacción R o S.

Un balance de materia aplicado a cualquier componente en el estado estacionario conduce a:

$$\text{Entrada} = \text{Salida} + \text{desaparición por reacción} \tag{4-1}$$

que para el reactante A será

$$F_{A0} = F_A + (-r_A)V$$

$$vC_{A0} = vC_A + k_1C_AV$$

Teniendo en cuenta que

$$\frac{V}{v} = \tau_m = \bar{t} \tag{7-18}$$

después de efectuar operaciones resulta :

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k_1\tau_m} \tag{7-19}$$

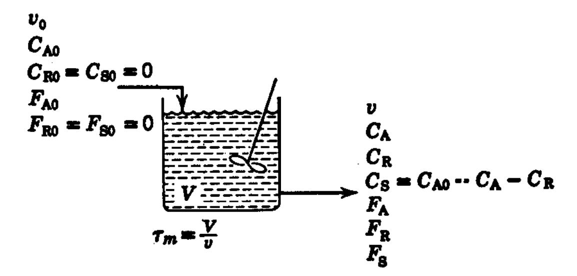


Fig. 7-8. Variables para reacciones en serie (sin R ni S en la alimentación) en un reactor de mezcla completa.

El balance de materia para el componente R, ec. (4-1) será:

$$vC_{R0} = vC_R + (-r_R)V$$

o bien

$$0 = vC_R + (-k_1C_A + k_2C_R)V$$

Combinando las ecs. (7-18) y (7-19) resulta:

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1\tau_m}{(1 + k_1\tau_m)(1 + k_2\tau_m)} \tag{7-20}$$

C_S se calcula simplemente teniendo en cuenta que, en cualquier instante, se cumple que:

$$C_A + C_R + C_S = C_{A0} = \text{constante}$$

por lo tanto

$$\frac{C_S}{C_{A0}} = \frac{k_1k_2\tau_m^2}{(1 + k_1\tau_m)(1 + k_2\tau_m)} \tag{7-21}$$

El valor máximo de R se determina haciendo $dC_R/d\tau_m = 0$, es decir:

$$\frac{dC_R}{d\tau_m} = 0 = \frac{C_{A0}k_1(1 + k_1\tau_m)(1 + k_2\tau_m) - C_{A0}k_1\tau_m[k_1(1 + k_2\tau_m) + (1 + k_1\tau_m)k_2]}{(1 + k_1\tau_m)^2(1 + k_2\tau_m)^2}$$

que después de simplificar se transforma en:

$$\tau_{m,\acute{o}pt} = \frac{1}{\sqrt{k_1k_2}} \tag{7-22}$$

La concentración correspondiente a R se calcula sustituyendo la ec. (7-22) en la (7-20). Después de efectuar operaciones resulta:

$$\frac{C_{R,\,m\acute{a}x}}{C_{A0}} = \frac{1}{[(k_2/k_1)^{1/2} + 1]^2} \tag{7-23}$$

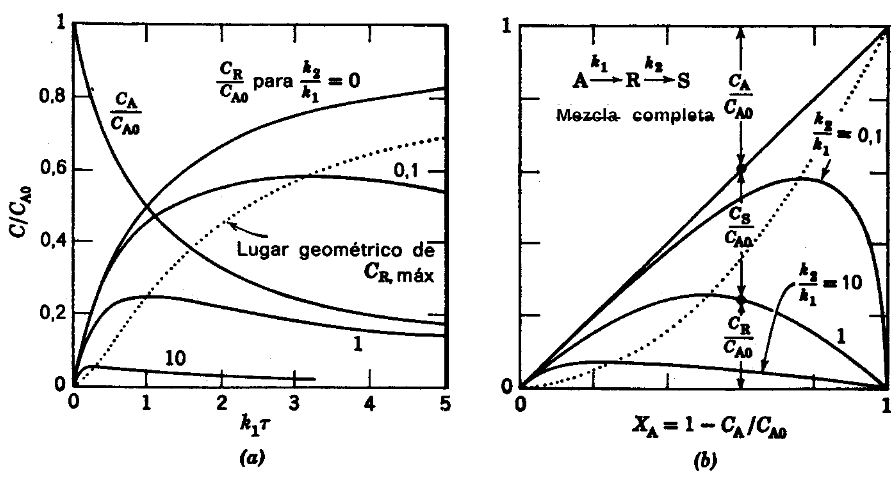


Fig. 7-9. Comportamiento de reacciones monomoleculares del tipo

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$$

en un reactor de mezcla completa: (a) curvas concentración-tiempo, y (b) concentraciones relativas de los componentes.

En la Fig. 7-9*a* se representan curvas características concenkación-tiempo para varios valores de k_2/k_1. La Fig. 7-96, una representación independiente del tiempo, muestra la relación entre las concentraciones de todos los reactantes y productos.

Características de funcionamiento, estudios cinéticos, y di. Las Figs. 7-7*a* y 7-9*a* muestran el comportamiento general concentración-tiempo para reactores de flujo en pistón y de mezcla completa, y constituyen una ayuda para seguir el transcurso de la reacción. Comparando estas representaciones se observa que, excepto cuando $k_1 = k_2$, en el reactor de flujo en pistón se necesita siempre Un tiempo menor que en el reactor de mezcla completa, para alcanzar la concentración máxima de R; la diferencia entre los tiempos aumenta progresivamente a medida que k_2/k_1 se aleja de la unidad, como puede comprobarse con las ecs. (7-22) y (3-51). Estas representaciones muestran también que, para una reacción dada, la concentración máxima de R que puede obtenerse en un reactor de flujo en pistón, es siempre mayor que la obtenida en un reactor de mezcla completa [véanse las ecs. (7-23) y (3-52)]. Este comportamiento concuerda con las conclusiones deducidas por los razonamientos cualitativos.

Las Figs. 7-76 y 7-96 son representaciones independientes del tiempo, y muestran la distribución de las sustancias durante la reacción. Estas representaciones encuentran su mayor aplicación en los estudios cinéticos, ya que permiten determinar k_2/k_1 comparando los puntos experimentales con una de las familias de curvas en la gráfica apropiada. Las Figs. 7-15 y 7-16 son representaciones mis detalladas de las dos figuras anteriores.

Aunque no se muestra en las figuras, C_S puede calcularse fácilmente restando de C_{A0}, $C_A + C_R$. Para tiempos pequeños, $\tau < \tau_{\text{ópt}}$, la cantidad de S formada es pequeña; para $\tau \gg \tau_{\text{ópt}}$ la curva de C_S tiende asintóticamente a la de una reacción simple en una etapa; por tanto, podemos considerar la formación de S como en una reacción de una etapa, con coeficiente cinético k_2 y un período de inducción que tiene relativamente poca importancia a medida que aumenta el tiempo.

En la Fig. 7-10 se muestran las curvas del rendimiento fraccional de R en función de la conversión y de la relación de coeficientes cinéticos. Estas curvas muestran claramente que el rendimiento fraccional de R es siempre mayor en el reactor de flujo en pistón que en el de mezcla completa, para cualquier conversión. Ha de considerarse en el diseño una segunda observación importante deducida de esta figura, que se refiere al grado de conversión de A: si para la reacción considerada k_2/k_1 es mucho menor que la unidad, hemos de efectuar el diseño para una conversión alta de A y, probablemente, no será necesaria la recirculación del reactante no utilizado. Sin embargo, si k_2/k_1 es mayor que la unidad, el rendimiento fraccional desciende muy bruscamente, aun para una conversión pequeña. Por consiguiente, para evitar el obtener el producto no deseado S en lugar de R, hemos

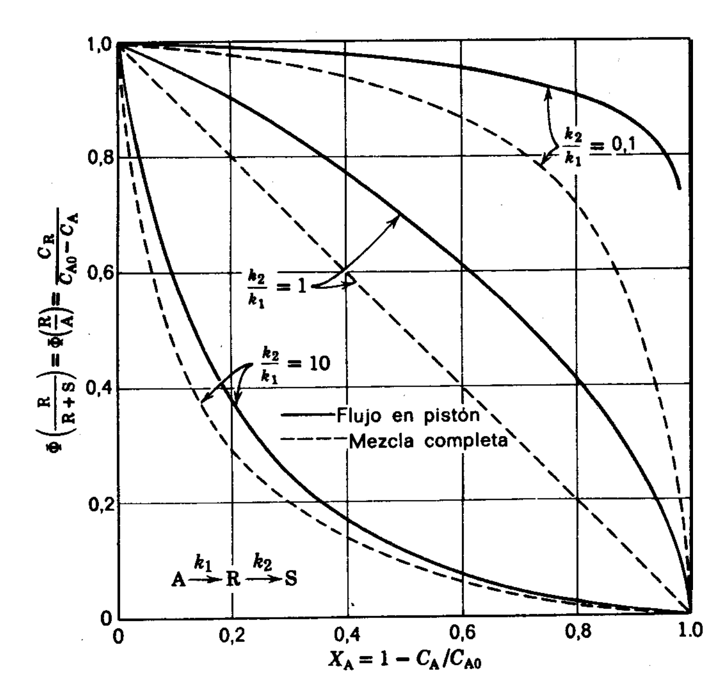


Fig. 7-10. Comparación de los rendimientos fraccionales de R en reactores de mezcla completa y flujo en pistón para la reacción monomolecular del tipo $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$.

de efectuar el diseño para una conversión pequeña de A por paso, con separación de R y recirculación del reactante no empleado. En tal caso han de tratarse grandes cantidades de sustancia en el separador A — R, y recircularlas; por tanto, esta parte del proceso tendrá una gran importancia en las consideraciones del coste.

Reacciones sucesivas irreversibles de diferentes órdenes

En principio pueden construirse las curvas concentración-tiempo para todas las reacciones sucesivas de diferentes órdenes. Para el reactor de flujo en pistón o para el discontinuo esto exigirá la resolución simultanea de las ecuaciones diferenciales que rigen el proceso, mientras que para el reactor de mezcla completa tendremos solamente ecuaciones algebraicas simultáneas. En ambos casos las soluciones explícitas son difíciles de obtener; por consiguiente, los métodos numéricos proporcionan el mejor instrumento para tratar dichas reacciones. En todos los casos estas curvas presentan las mismas características que las reacciones sucesivas de primer orden; por lo tanto, podemos generalizar las conclusiones para ese conjunto de reacciones a todas las reacciones irreversibles en serie.

Las curvas de distribución del producto para estas reacciones son de poca generalidad porque dependen de la concentración del reactante en la alimentación. Como en las reacciones en paralelo, un aumento en la concentración favorece la reacción de orden más alto, y una disminución en la concentración favorece la reacción de orden más bajo. Esta característica se emplea para controlar la distribución del producto, pues motivará la variación de $C_{R,máx}$.

Reacciones reversibles en serie o en paralelo

La solución de las ecuaciones para las reacciones sucesivas reversibles es muy. difícil, aun para el caso de primer orden; por lo tanto indicaremos solamente las características generales para algunos casos típicos.

Consideremos la reacción reversible de primer orden

$$A \rightleftarrows R \rightleftarrows S \tag{7-24}$$

Y

$$B \rightleftarrows \begin{matrix} T \\ \\ U \end{matrix} \tag{7-25}$$

Las Figs. 7-11 y 7-12 muestran las curvas concentración-tiempo de los componentes en un reactor discontinuo o en un reactor de flujo en pistón para diferentes valores de los coeficientes cineticos.

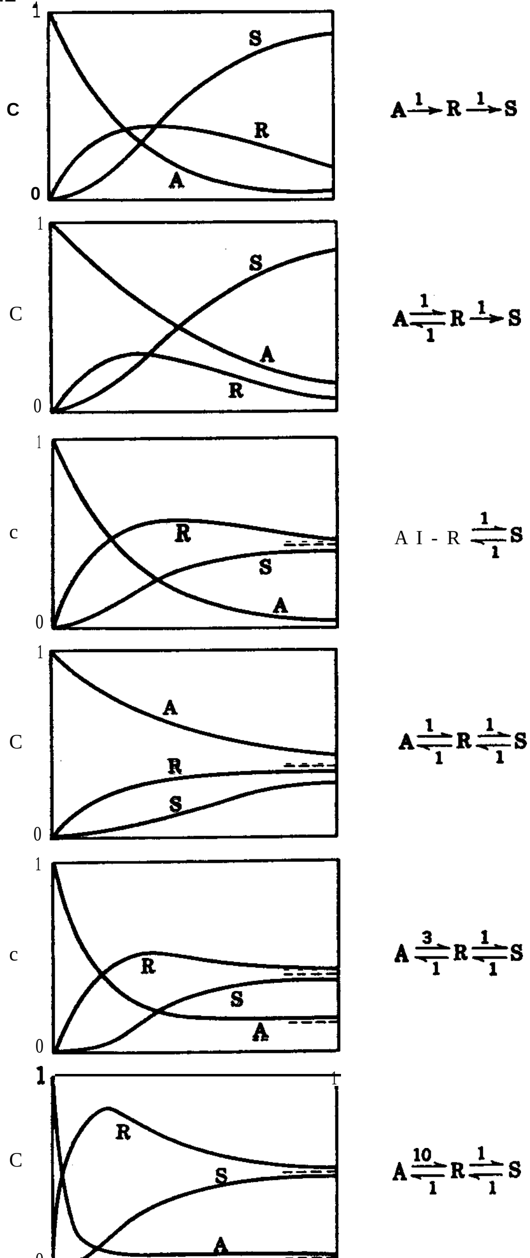


Fig. 7-11. Curvas concentración-tiempo para las reacciones elementales reversibles:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} S$$

tomadas de Jungers y otros (1958), pág. 207

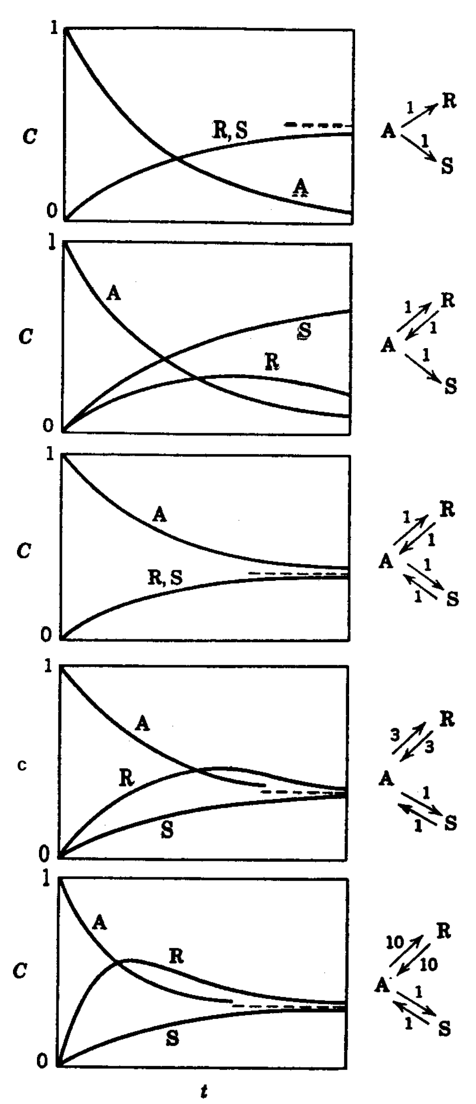
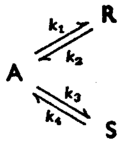


Fig. 7-12. Curvas concentración-tiempo para las reacciones elementales reversibles en paralelo:



tomadas de Jungers y otros (1958), pág. 207

La Fig. 7-11 muestra que en una reacción reversible en serie, un producto intermedio no es necesario que presente una concentración máxima. La Fig. 7-12 muestra también que un producto puede presentar una concentración máxima típica de un producto intermedio en las reacciones irreversibles en serie; sin embargo, la reacción puede ser de tipo diferente.

Comparando las Figs. 7-11 y 7-12 vemos que muchas de las curvas tienen formas parecidas, lo que hace difícil seleccionar el mecanismo correcto de reacción por medio de la experimentación, especialmente si los datos cinéticos están dispersos. Probablemente, la mejor guía de distinción entre las reacciones en paralelo y en serie, es el examen de los datos de velocidades iniciales (datos obtenidos para conversiones muy pequeñas de los reactantes). Para las reacciones en serie la curva concentración-tiempo. para **S**, tiene una pendiente nula, mientras que no se cumple esta condición. para las reacciones en paralelo.

Reacciones en serie-paralelo

Se denominan reacciones en serie-paralelo a las reacciones múltiples que se verifican por etapas en serie y por etapas en paralelo. Estas reacciones son más interesantes que los tipos más sencillos que hemos estudiado, desde el punto de vista de la búsqueda de un contacto adecuado, ya que suele ‘ser posible una elección más amplia del tipo de contacto, conduciendo a diferencias más grandes en la distribución del producto. Por consiguiente, el técnico en diseños se encuentra con un sistema más flexible que le presenta la oportunidad de desplegar su inventiva para el mejor diseño, dentro de una amplia variedad de posibles modelos de contacto. Estudiaremos con cierto detalle un tipo de reacción representativa de una amplia gama de reacciones de importancia industrial, generalizando después las conclusiones a otras reacciones en serie-paralelo.

Para este tipo de reacción consideremos el ataque sucesivo de un compuesto por un reactivo. La representación general de este tipo de reacción es:

$$\left.\begin{aligned} A + B &\xrightarrow{k_1} R \\ R + B &\xrightarrow{k_2} S \\ S + B &\xrightarrow{k_3} T \\ &\text{etc.} \end{aligned}\right\} \qquad (7\text{-}26)$$

o bien:

$$A \xrightarrow{+B,\,k_1} R \xrightarrow{+B,\,k_2} S \xrightarrow{+B,\,k_3} T$$

en donde A es el compuesto a atacar, B el reactivo añadido, y R, S, T, etc. son los productos polisustituidos formados durante la reacción. Pueden encontrarse ejemplos de estas reacciones en la halogenación (o nitración) por sustituciones sucesivas en hidrocarburos, tales como benceno o metano, para formar derivados monohalogenados, dihalogenados, trihalogenados, etc., como se indica a continuación:

$$C_6H_6 \xrightarrow{+Cl_2} C_6H_5Cl \xrightarrow{+Cl_2} \cdots \xrightarrow{+Cl_2} C_6Cl_6$$

$$C_6H_6 \xrightarrow{+HNO_3} C_6H_5NO_2 \xrightarrow{+HNO_3} \cdots \xrightarrow{+HNO_3} C_6H_3(NO_2)_3$$

$$CH_4 \xrightarrow{+Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow{+Cl_2} \cdots \xrightarrow{+Cl_2} CCl_4$$

Otro ejemplo importante, es la adición de óxidos de alqueno, tal como óxido de etileno, a compuestos dadores de protones, tales como aminas, alcoholes, agua, e hidracina, para formar derivados monoalcoxidos, djalcóxidos, trialcóxidos, etc., algunos de cuyos ejemplos son los siguientes:

$$NH_3 \xrightarrow{+CH_2-CH_2 \text{ (O)}} (CH_2-CH_2OH)NH_2 \cdots \xrightarrow{+CH_2-CH_2 \text{ (O)}} N{\equiv}(CH_2-CH_2OH)_3$$

monoetanolamina, MEA — trietanolamina, TEA

$$H_2O \xrightarrow{+CH_2-CH_2 \text{ (O)}} (CH_2-CH_2OH)OH \xrightarrow{+CH_2-CH_2 \text{ (O)}} O{=}(CH_2-CH_2OH)_2$$

etilenglicol — dietilenglicol

Frecuentemente estos procesos son bimoleculares irreversibles, y por ello les corresponde una ecuación cinética de segundo orden. Cuando se efectúan en fase líquida también son prácticamente reacciones que transcurren a densidad constante.

Consideremos, en primer lugar, la reacción en dos etapas en la que interesa el primer producto de sustitución. En realidad, para una reacción de n etapas la reacción tercera y siguientes no transcurren en extensión apreciable y podemos

despreciarlas si la relación molar de A a B es elevada (véase el tratamiento cualitativo dado a continuación). La reacción es

$$\left.\begin{aligned} A + B \xrightarrow{k_1} R \\ R + B \xrightarrow{k_2} S \end{aligned}\right\} \qquad (7\text{-}27)$$

Suponiendo que la reacción es irreversible, bimolecular, y que transcurre manteniendo constante la densidad, en cualquier instante las ecuaciones cinéticas vienen dadas por

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B \qquad (7\text{-}28)$$

$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B \qquad (7\text{-}29)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B \qquad (7\text{-}30)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R C_B \qquad (7\text{-}31)$$

Estudio cualitativo sobre la distribución del producto. Para darnos una idea de lo que sucede cuando A y B reaccionan según la ec. 7-27, supongamos que tenemos dos recipientes, uno que contiene A y otro que contiene B. ¿Habrá alguna diferencia en la distribución del producto según la forma en que se mezclen A y B? Para averiguarlo consideremos que la mezcla se efectúa por uno de los tres métodos siguientes: *a*) añadiendo lentamente A a B, *b*) añadiendo lentamente B a A, y c) mezclando rápidamente A y B.

Por el primer método de mezcla, añadimos una pequeña cantidad de A al recipiente que contiene B, agitamos y nos aseguramos de que se *ha* consumido todo el componente añadido y que se ha detenido la reacción antes de añadir otra pequeña cantidad de A. En cada adición se produce en el recipiente una pequeña cantidad de R, y como se encuentra en presencia de un gran exceso de B reaccionará para formar S; por consiguiente, durante la adición lenta de A nunca estarán presentes A y R en cantidades apreciables, y la mezcla irá enriqueciéndose progresivamente en S y empobreciéndose en B. Continuará el proceso hasta que el recipiente contenga solamente S; en la Fig. 7-13 se representa el transcurso de esta operación.

Por el segundo método de mezcla añadimos una pequeña cantidad de B al recipiente que contiene A y agitamos. Esta primera cantidad de B se consumirá reaccionando con A para formar R, que no puede reaccionar porque no hay componente B presente en la mezcla. Con la siguiente adición de B, tanto A como R reaccionaran con el B añadido, y como A está en gran exceso reaccionará con la mayor parte de B produciendo más R. Este proceso se repetirá aumentando pro-

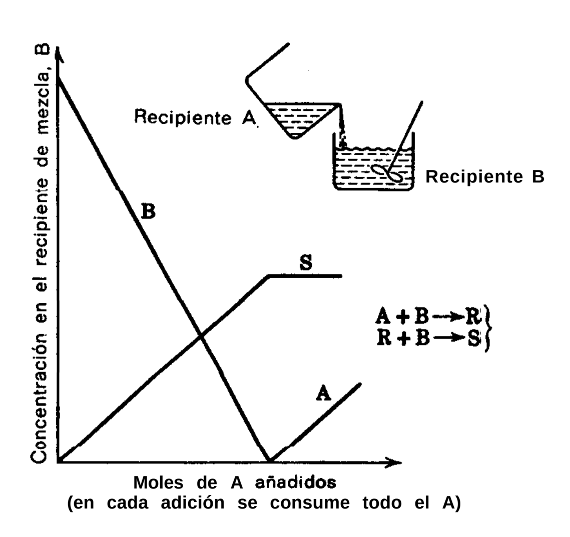


Fig. 7-13. Distribución de las sustancias en el recipiente B según el método de mezcla que se indica.

gresivamente la cantidad de R y disminuyendo la de A, hasta que la concentración de R sea lo bastante elevada para que reaccione con el componente B añadido en la misma proporción que lo hace A. En este momento la concentración de R alcanza un máximo, para disminuir después. Finalmente, después de la adición de dos moles de B por cada mol de A, se obtiene una disolución que contiene solamente S. En la Fig. 7-14 se representa el transcurso de esta operación.

Consideremos ahora el tercer método de mezcla, cuando se mezclan rápidamente los contenidos de los dos recipientes, siendo la reacción bastante lenta para que no transcurra apreciablemente antes de que la mezcla se homogenice. Al principio, la cantidad de R formada ha de competir con gran exceso de A para reaccionar con B, y por lo tanto, está en desventaja. De acuerdo con este razonamiento, encontramos el mismo tipo de curva de distribución que para la mezcla en la que B se añade lentamente a A. Este comportamiento se representa también en la Figura 7-14.

La distribución de los productos representados en las Figs. 7-13 y 7-14 son completamente diferentes. Así, cuando la composición de A se mantiene uniforme mientras reacciona, como en la Fig. 7-14, entonces se formara R. Sin embargo, cuando las pequeñas fracciones de A que se van añadiendo reaccionan rápidamente o lentamente. mezclándose las fracciones de A añadidas con los productos de reacción, como se indica en la Fig. 7-13. no se forma producto intermedio R. Este comportamiento es precisamente el que hemos encontrado para las reaccio-

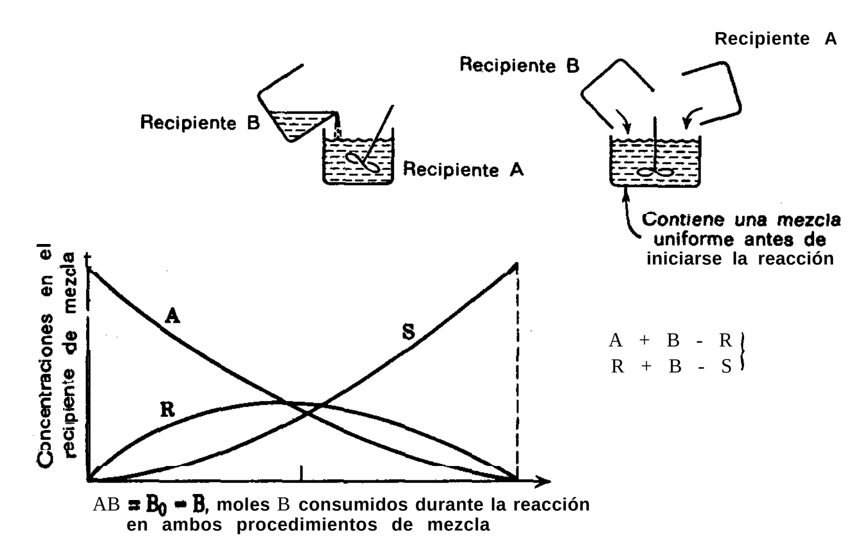
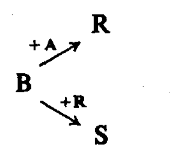


Fig. 7-14. Distribución de las sustancias en el recipiente de mezcla, según los procedimientos de mezcla aue se indican.

nes en serie; por consiguiente, por lo que respecta a A, R y S podemos considerar las reacciones de la ec. (7-27) como:

$$A \xrightarrow{+B} R \xrightarrow{+B} S$$

En la Fig. 7-14 observamos también que la concentración de B, tanto cuando es alta (al añadirlo de una vez en el recipiente mezclado con A) como cuando es baja (al añadir pequeñas cantidades de B en el recipiente que contiene A), no afecta a la marcha de la reacción ni a la distribución de los productos. Este comportamiento es precisamente el que hemos encontrado para las reacciones en paralelo cuando el orden es el mismo en ambas reacciones: por consiguiente, con respecto a B, la ec. (7-27) puede considerarse como:



A partir de estas consideraciones proponemos la regla general siguiente:

Las reacciones en serie-paralelo pueden analizarse en función de sus reacciones constituyentes en serie y en paralelo, ya que el contacto óptimo para la distribución favorable de productos es el mismo que para las reacciones constituyentes.

Para las reacciones de la ec. (7-27) cuando R es el producto deseado esta regla indica que el mejor modo de poner en contacto A y B es manteniendo uniforme la composición de A, mientras que es indiferente el modo de añadir B.

Esta es una gran generalización, ya que, sin necesidad de conocer los valores de los coeficientes cinéticos, podemos indicar en muchos casos cuál es el modo de de contacto más favorable. Sin embargo, es esencial disponer de la representación adecuada de la estequiometría y la forma de la ecuación cinética. En el ejemplo 7-6 se consideran estas generalizaciones.

Estudio cuantitativo para flujo en pistón y para reactores discontinuos. Vamos a estudiar ahora cuantitativamente las reacciones de la ec. (7-27), admitiendo que R, el producto intermedio, es el producto deseado y que la reacción es suficientemente lenta para que puedan despreciarse los problemas de reacción parcial durante la mezcla de reactantes.

La información sobre la distribución de producto se obtiene, en general, a partir del cociente entre dos ecuaciones cinéticas eliminando la variable tiempo. Así, dividiendo miembro a miembro las ecs. (7-30) y (7-28) obtenemos la ecuación diferencial lineal de primer orden:

$$\frac{r_R}{r_A} = \frac{dC_R}{dC_A} = -1 + \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A} \tag{7-32}$$

cuya resolución se efectúa como hemos indicado en el Capítulo 3. Cuando existe componente R en la alimentación, los límites de integración son C_{A0} y C_A para A, y C_{R0} y C_R para R. La solución de esta ecuación diferencial conduce a:

$$\begin{aligned} \frac{C_R}{C_{A0}} &= \frac{1}{1 - k_2/k_1}\left[\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)^{k_2/k_1} - \frac{C_A}{C_{A0}}\right] + \frac{C_{R0}}{C_{A0}}\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)^{k_2/k_1}, \qquad \frac{k_2}{k_1} \neq 1 \\ \frac{C_R}{C_{A0}} &= \frac{C_A}{C_{A0}}\left(\frac{C_{R0}}{C_{A0}} - \ln\frac{C_A}{C_{A0}}\right), \qquad \frac{k_2}{k_1} = 1 \end{aligned} \tag{7-33}$$

Esta expresión da la relación entre C_R y C_A en un reactor discontinuo o en un reactor de flujo en pistón en cualquier instante. Para calcular las concentraciones de los otros componentes, en cualquier instante, efectuamos un balance de materia, que aplicado al componente A resulta:

$$C_{A0} + C_{R0} + C_{S0} = C_A + C_R + C_S$$

o bien

$$\Delta C_A + \Delta C_R + \Delta C_S = 0 \tag{7-34}$$

A partir de esta expresión se puede calcular C_S en función de C_A y C_R. Por otra parte, un balance de materia aplicado al componente B dará:

$$\Delta C_B + \Delta C_R + 2\Delta C_S = 0 \tag{7-35}$$

a partir del cual puede calcularse C_B.

Estudio cuantitativo para flujo en mezcla completa. Escribiendo la ecuación de diseño para flujo en mezcla completa en función de A y R, tenemos:

$$\tau_m = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{R0} - C_R}{-r_R}$$

o bien

$$\tau_m = \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A C_B} = \frac{C_{R0} - C_R}{k_2 C_R C_B - k_1 C_A C_B}$$

Efectuando operaciones tenemos:

$$\frac{C_{R0} - C_R}{C_{A0} - C_A} = -1 + \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A}$$

que es la ecuación de diferencias correspondiente a la ecuación diferencial, ec. (7-32). Poniendo C_R en función de C_A, da:

$$C_R = \frac{C_A(C_{A0} - C_A + C_{R0})}{C_A + (k_2/k_1)(C_{A0} - C_A)} \tag{7-36}$$

Las ecs. (7-34) y (7-35). los balances de materia referidos a A y B para flujo en pistón, se cumplen también para flujo de mezcla completa, y sirven para completar el conjunto de ecuaciones que dan la distribución completa del producto en este reactor.

Representación gráfica. Las Figs. 7-15 y 7-16 (gráficas independientes del tiempo) muestran la distribución de las sustancias en reactores de flujo en pistón y de mezcla completa, y se han construido a partir de las ecs. (7-33) a (7-36). Como ya hemos indicado, A, R y S se comportan como los componentes en una reacción

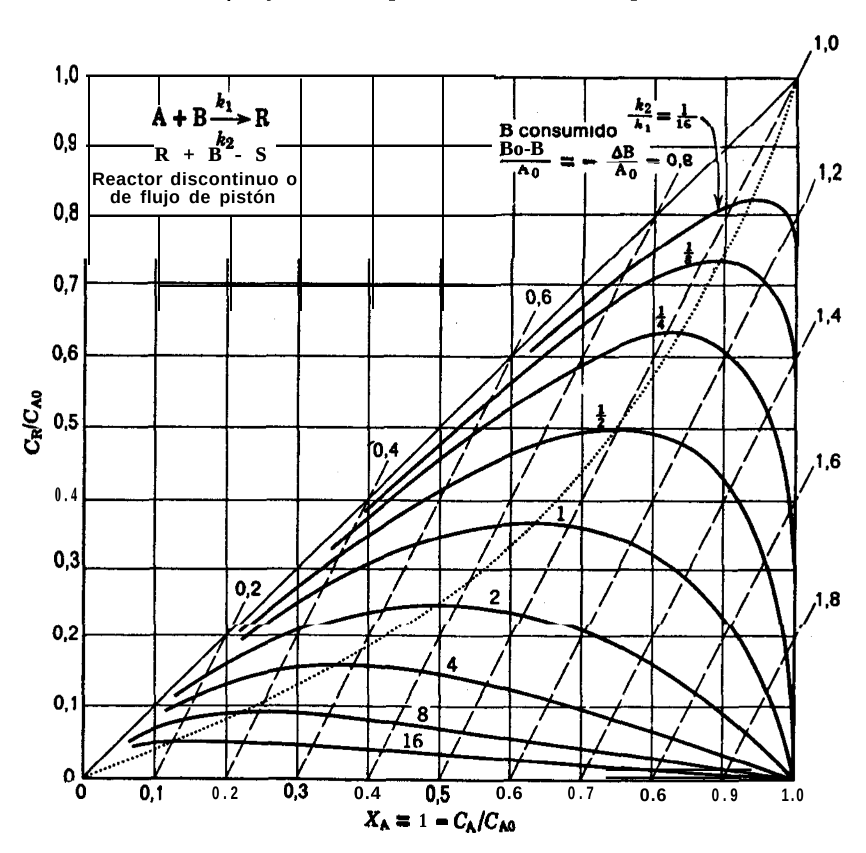


Fig. 7-15. Distribución de las sustancias en un reactor discontinuo o en un reactor de flujo en pistón para las reacciones elementales en serie-paralelo:

$$A + B \xrightarrow{k_1} R$$

$$R + B \xrightarrow{k_2} S$$

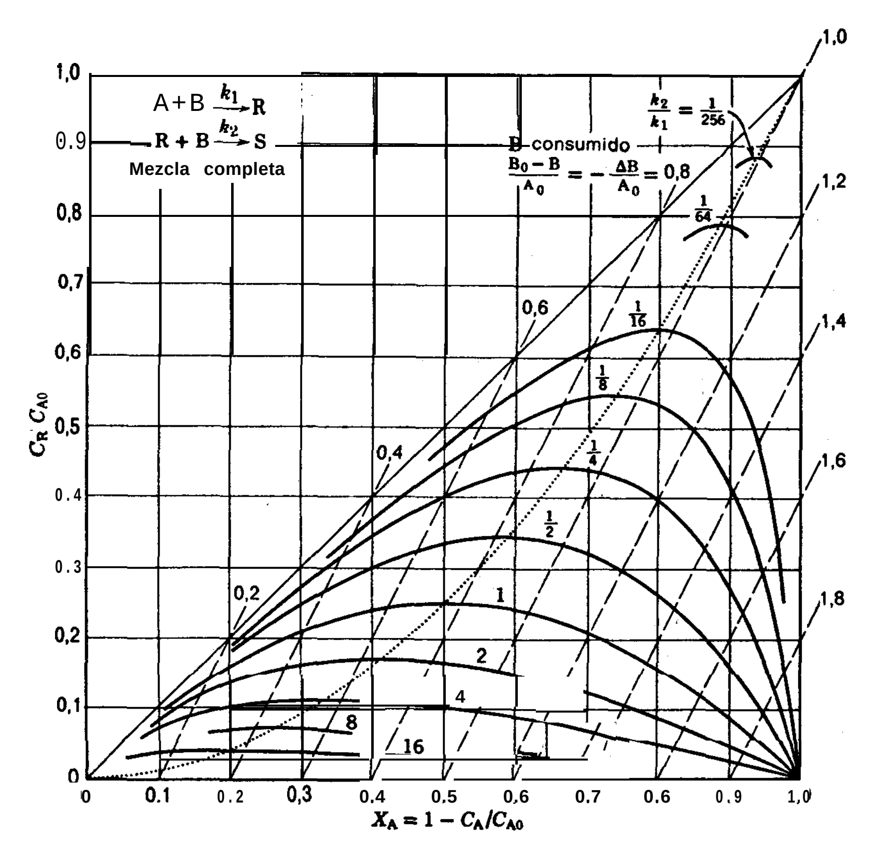


Fig. 7-16. Distribución de las sustancias en un reactor de mezcla completa para las reacciones elementales en serie-paralelo:

$$A + B \xrightarrow{k_1} R$$

$$R + B \xrightarrow{k_2} S$$

de primer orden en serie. Comparando las Figs. 7-15 y 7-16 con las Figs. 7-7*b* y 7-9*b*, observamos que en ambos casos, la distribución de estas sustancias es la misma y nos encontramos nuevamente con que el flujo en pistón da una concentración más alta del producto intermedio que el flujo en mezcla completa. A medida que transcurre la reacción, B se consume progresivamente mientras que las composiciones de A y R se desplazan de izquierda a derecha sobre la curva correspondiente de k_2/k_1. Sobre esta gráfica, las rectas de pendiente 2 muestran la cantidad de B consumida para alcanzar cualquier punto de esta curva. Es indistinto que se añada B de una sola vez. como en un reactor discontinuo, o en

varias veces, como en un reactor semicontinuo; en cualquier caso se alcanzará el mismo punto sobre la gráfica si se consume la misma cantidad total de B.

De estas representaciones se deduce que, cualquiera que sea el sistema reactor seleccionado, cuando la conversión fracciona1 de A es baja el rendimiento fracciona] de R es grande. Por consiguiente, si se pueden separar económicamente pequeñas cantidades de R de una gran corriente de reactante, el montaje óptimo para la producción de R ha de tener pequeñas conversiones por paso y ha de combinarse con la separación de R y la recirculación del componente A no empleado. El modo real de operación, como ocurre usualmente, dependerá de la economía del sistema considerado.

Determinación experimental de la cinética de reacción. La relación k_2/k_1 puede calcularse analizando los productos de reacción de una experiencia, y localizando el punto correspondiente sobre la gráfica de diseño adecuada. El método más sencillo para encontrar k_2/k_1, es emplear relaciones diferentes de B a A en un reactor discontinuo, dejando que la reacción se complete cada vez, para determinar un valor de k_2/k_1 en cada experiencia. Las mejores relaciones molares a emplear son las que corresponden al caso en que las líneas de k_2/k_1 constante estén lo más separadas posible, es decir, cuando $-(\Delta B/A_0) \approx 1$, o sea, cuando están próximas a las relaciones equimolares.

Conocido k_2/k_1, sólo es necesario hallar k_1, que puede determinarse por experiencias cinéticas. Como la velocidad de reacción entre A y B es inicialmente de segundo orden cuando no hay componente R en la alimentación, puede calcularse k_1 extrapolando los datos de velocidad para un tiempo de permanencia igual a cero. En otras palabras, k_1 se calcula a partir de los datos de velocidad inicial Otro método es operar directamente con las ecs. (7-28) a (7-33), ajustando los mejores valores de los coeficientes cinéticos por el método de mínimos cuadrados; sin embargo, a veces este método puede resultar difícil.

Frost y Pearson (1961) consideran con detalle la determinación experimental de los coeficientes cinéticos de esta reacción.

Presencia del producto intermedio en la alimentación o en la recirculación. Si R se encuentra en la alimentación al reactor de flujo en pistón, bien en la corriente de alimentación inicial o bien en la de recirculación, su efecto puede calcularse fácilmente debido a que el transcurso de la reacción seguirá la misma línea k_2/k_1 de la Fig. 7-15, pero partiendo del punto de intersección de aquélla con otra de pendiente $-(C_R/C_A)_{inicial}$ y que comienza en $C_A = C_R = 0$. El efecto de R en la alimentación es que reduce el rendimiento fracciona1 neto de R.

Ejemplo 7-5. **Cinética** de una reacción en serie-paralelo

Calcúlese la relación entre los coeficientes cinéticos para la **reacción múltiple:**

$$A + B \xrightarrow{k_1} R$$

$$R + B \xrightarrow{k_2} S$$

a partir de cada uno de los experimentos siguientes:

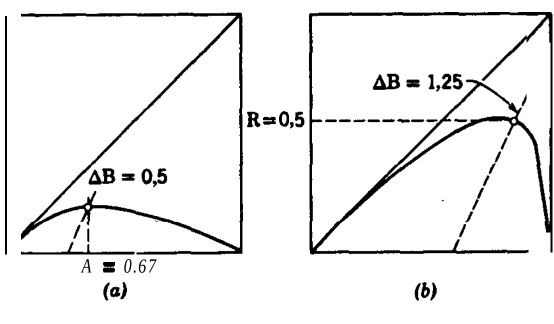
a) Medio mol de B se vierte poco a poco, con **agitación,** en un recipiente que contiene un mol de A. La reacción transcurre lentamente y cuando se. ha consumido todo el componente B permanecen sin reaccionar 0.67 moles de A.

b) Se mezcla rápidamente un mol de A con **1,25 mol** de B. La reacción es bastante lenta, de modo que no transcurre en extensión apreciable antes de que se alcance la homogeneidad entre A y B. Al completarse la reacción se encuentran presentes en la mezcla **0,5** mol de R.

c) Se mezclan rápidamente 1 mol de A y **1,25** mol de B. La reacción es bastante lenta para que no transcurra en extensión apreciable antes de que se alcance la homogeneidad entre A y B. En el instante en que se han consumido **0,9** mol de B están presentes en la mezcla **0,3** mol de S.

Solución. Los esquemas de la Fig. **7-E5** muestran cómo se emplea la Fig. 7-15 para el cálculo de la información solicitada. Así encontramos:

$$(a)\ k_2/k_1 = 4, \qquad (b)\ k_2/k_1 = 0{,}4, \qquad (c)\ k_2/k_1 = 1{,}45$$



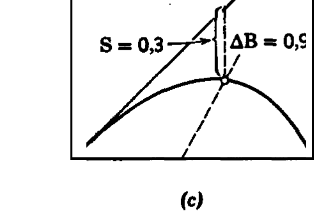


Fig. 7-E5

Ejemplo, 7-5. Consideraciones sobre el diseño para una distribución determinada del producto

A partir de corrientes separadas de **alimentación** de A y B, que reaccionan de acuerdo con las reacciones elementales

$$\left.\begin{aligned} A + B &\xrightarrow{k_1} R \\ R + B &\xrightarrow{k_2} S \end{aligned}\right\} \qquad k_1 = k_2$$

queremos obtener de modo continuo una mezcla de R y S que, al menos, esté en la relación 4:1. Hemos de considerar diversos aspectos: el tipo de reactor, la relación molar de la alimentación, la conversión de los reactantes, si ha de separarse y recircularse alguna de las sustancias, y en caso afirmativo indicar las causas. Vamos a estudiar brevemente los factores que conducen a distintos diseños.

Solución

a) ***Reactante A.*** A partir de las Figs. 7-15 y 7-16 encontramos que la distribución del producto deseada tiene lugar

cuando X_A = 0,36 para Aujo en pistón
cuando X_A = 0,20 para flujo en mezcla completa

Para conversiones más elevadas la relación de R y S es más baja que la deseada de 4: 1. Por consiguiente, en un caso perdemos el 80 % del A que entra, y en el otro el 64 %, siendo estas las condiciones de funcionamiento del reactor.

Si A es caro hemos de separarlo de la corriente de producto y volver a usarlo. Como para flujo en pistón la conversión es mas alta su caudal de recirculación es más pequeño (el 45 % del de mezcla completa) y el sistema de recuperación necesario también es más pequeño. Por otra parte, si A es lo suficientemente barato para que no sea necesario recuperarlo (la producción de etilen-glicol es un ejemplo, véase p. 204, en el que el reactante A es agua) no presenta ninguna ventaja el empleo de un reactor sobre el otro.

b) ***Reactante B.*** La concentración de B no tiene efecto alguno sobre la distribución del producto; por lo tanto, si B es barato y no necesita recuperarse su concentración ha de mantenerse en cualquier nivel conveniente. Si B es caro ha de efectuarse una conversión alta (reactor grande pero con perdidas pequeñas de B) o ha de mantenerse una concentración de B adecuada separando y recirculando el B que no se ha utilizado (reactor más pequeño pero coninstalación de recuperación).

c) ***Producto R.*** Nunca es necesario separar y recircular R, ya que nos encontramos obligados a emplear una conversión baja de A, porque si la conversión fuese alta no habría cantidad suficiente de R.

d) ***Producto S.*** Es inútil su recirculación ya que no afecta a la velocidad de reacción.

e) Relación molar de la alimentación, Para obtener cuatro moles de R y uno de S es necesario emplear 5 moles de A y 6 de B, es decir:

$$\frac{\text{moles de B convertidos}}{\text{moles de A convertidos}} = 1{,}2$$

La relación real de alimentación puede ser distinta de ésta para compensar las posibles perdidas de A y B. Por ejemplo, si se pierde A y hay una conversión muy elevada de B, la relación de alimentación para un reactor de flujo en mezcla completa ha de ser 0,24.

Resumen: Sin recirculación de A, el valor de X_A viene determinado por la cinética de reacción y por la relación deseada de R/S. En este ejemplo X_A ha de ser forzosamente baja, por consiguiente si A es caro ha de recuperarse y recircularse.

Puede utilizarse cualquier X_B, por consiguiente si B es caro ha de utilizarse X_B alto, o recuperar y recircular B.

Si el coste de A es considerable habrá de utilizarse siempre el flujo en pistón.

No ha de recircularse ninguno de los productos.

Extensiones y aplicaciones

Tres o más reacciones. El análisis de tres o más reacciones puede hacerse por procedimientos análogos a los indicados. Las expresiones matemáticas serán más complicadas, pero puede reducirse el trabajo seleccionando las condiciones expe-

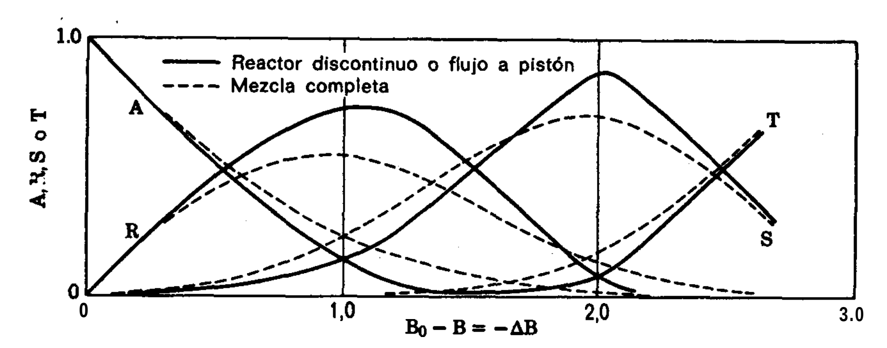


Fig. 7-17. Distribución del producto en la cloración progresiva del benceno:

$$A + B \xrightarrow{k_1} R + U \qquad C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{k_1} C_6H_5Cl + HCl$$
$$R + B \xrightarrow{k_2} S + U \quad \text{o} \quad C_6H_5Cl + Cl_2 \xrightarrow{k_2} C_6H_4Cl_2 + HCl$$
$$S + B \xrightarrow{k_3} T + U \qquad C_6H_4Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_6H_3Cl_3 + HCl$$

con $k_2/k_1 = \frac{1}{8}$ y $k_3/k_1 = \frac{1}{240}$; de Mac *Mullin (1948)*

rimentales, de manera que se necesiten considerar solamente dos reacciones en cualquier momento. Las curvas de distribución del producto para una reacción de este tipo, tal como la cloración progresiva del benceno, se muestran en la Fig. 7-17. Obsérvese la semejanza de forma con las curvas concentración-tiempo para reacciones sucesivas de primer orden en serie, de la Fig. 3-14. Las curvas de la Fig. 7-17 pueden representarse del mismo modo que las Figs. 7-15 y 7-16 para una reacción de tres etapas [véase *Jungers* y col. *(1958)*]. Sin embargo, como el papel tiene dos dimensiones, se necesita una gráfica para cada valor de k_2/k_1. También aquí, como en las reacciones en dos etapas, se encuentra que el reactor de flujo en pistón conduce a una concentración de productos intermedios más elevada que el reactor de mezcla completa.

Polimerización. La polimerización proporciona una oportunidad para la aplicación de estas ideas. En la producción de polímeros ocurren muchas veces cientos y aun miles de reacciones en serie, siendo la formación de enlaces cruzados y la distribución del peso molecular de estos productos lo que da a estos materiales sus particulares propiedades físicas de solubilidad, densidad, flexibilidad, etc.

Como el modo de mezclarse los monómeros con los catalizadores afecta profundamente a la distribución del producto, ha de concederse gran importancia a este aspecto del tratamiento, si el producto ha de tener las propiedades físicas y químicas deseadas. Denbigh (1947, 1951) consideró algunos de los muchos aspectos de este problema, y la Fig. 7-18 muestra, para varias cinéticas, cómo influye el tipo de reactor sobre la distribución del peso molecular de los productos.

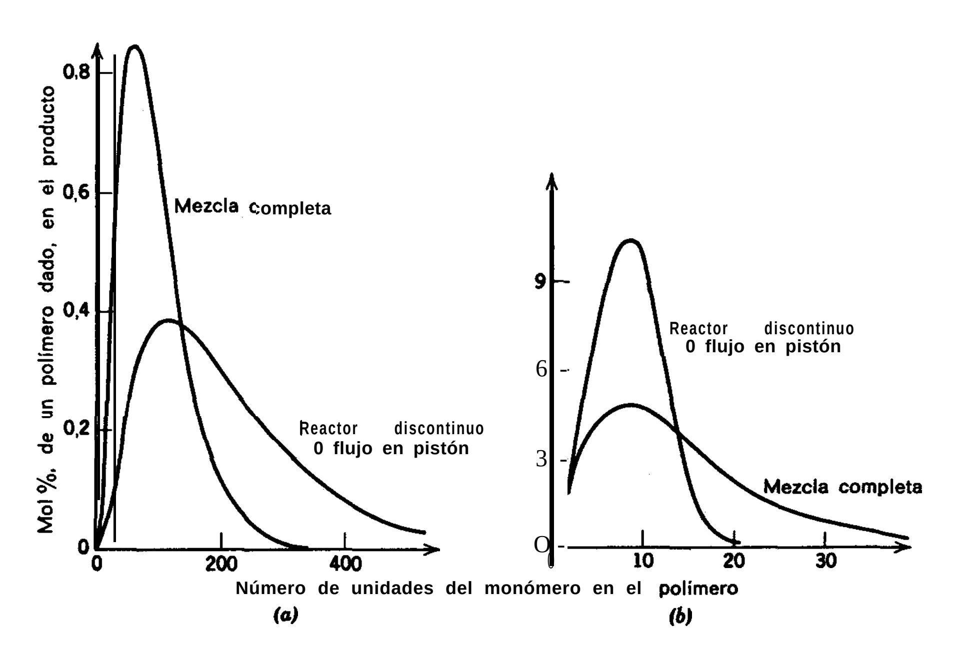


Fig. 7-18. Influencia del tipo del flujo y de la cinética de la reacción en la distribución del peso molecular del polimero: (a) duración corta de la reacción de polimerización (vida activa del polimero) comparada con el tiempo de permanencia en el reactor. *(b)* Duración de polimerización grande comparada con el tiempo de permanencia en el reactor o cuando la polimerización no ha finalizado. *Adaptada de Denbigh (1947).*

Fermentación. Los procesos biológicos pueden clasificarse, según el orden creciente de complejidad en: fermentaciones, procesos fisiológicos elementales, y acción de seres vivos. A su vez las fermentaciones pueden dividirse en dos amplios grupos: las promovidas y catalizadas por microorganismos o microbios (levaduras, bacterias, algas, mohos, protozoos) y las catalizadas por enzimas (productos químicos producidos por microorganismos). En general, las fermentaciones son reacciones en las que una sustancia orgánica se convierte en producto por la acción de microorganismos o de enzimas.

Consideremos las *fermentaciones microbianas.* Su acción puede representarse por:

(alimentación orgánica)+(microorganismos)→(productos químicos)+(mas microorganismos)

o bien

$$\text{(alimentación orgánica: A)} \xrightarrow[\text{estas células son catalizadores}]{\text{microorganismos: C,}} \text{(producto: R)+(más células: C)} \quad (7\text{-}37)$$

A veces los productos químicos constituyen el producto deseado (alcohol a partir de azúcar y almidón), otras veces es el microorganismo o sus enzimas (levaduras, penicilina).

Si en un recipiente que contiene una sustancia orgánica, se siembra con pequeñas cantidades de microorganismos, observamos lo siguiente: Al principio, cuando solamente hay una pequeña cantidad de agente catalítico, la conversión de la alimentación es lenta. Sin embargo, como el microorganismo se multiplica, la velocidad de reacción aumenta (alcanza un máximo) y debido al agotamiento gradual de la alimentación convertible y a la acumulación de productos, la velocidad disminuye hasta que se anula. Este comportamiento es claramente autocatalítico y se ha encontrado que, en principio, puede representarse de modo adecuado por la expresión modificada de Michaelis-Menten (véase el problema 2-19):

$$A \xrightarrow{C} rR + cC$$

siendo (7-38)

$$-r_A = k_1 C_C\left(\frac{C_A}{k_2 + C_A}\right); \qquad -r_A = \frac{r_C}{c} = \frac{r_R}{r}$$

Si los coeficientes estequiométricos son conocidos y constantes para toda la reacción (por cada unidad de alimentación consumida se produce la misma cantidad de nuevas células y productos químicos), el sistema puede considerarse como una reacción autocatalítica y es directa la solución de los problemas de diseño óptimo y elección de reactor [véase Bischoff (1966)]. Se hacen muchas veces estas hipótesis para simplificar el análisis; sin embargo, para estar justificadas han de contrastarse con la experimentación. Cuando no se cumplan estas hipótesis hemos de considerarlas como un caso de reacciones múltiples, con todos los problemas referentes a la distribución del producto.

Consideremos una fermentación que se efectúa en un reactor de mezcla completa. Frecuentemente la alimentación es una mezcla de sustancias orgánicas (zumo de uva, mezcla de carbohidratos, residuos) y las células de siembra constan de una serie de microorganismos (fermentos de iniciación, suspensiones activadas) compitiendo todas para transformar la alimentación. Como todos estos procesos son autocatalíticos, cada temperatura, tiempo medio de residencia, y modelo de contacto, favorece a una de las reacciones, que entonces pasa a ser dominante y tiene una extensión mucho mayor que todas las demás reacciones. Al modificar las condiciones, por ejemplo al cambiar de escala o al pasar de funcionamiento discontinuo a continuo, puede pasar a ser dominante un microorganismo diferente, dando una distribución del producto totalmente distinta. Estos cambios de producto constituyen una aplicación interesante y extremadamente importante de los principios estudiados en este capítulo.

Consideremos las ***fermentaciones enzimáticas.*** Pueden representarse por

$$\text{(alimentación orgánica : A)} \xrightarrow[\text{catalizador}]{\text{enzima: E, actuando como}} \text{(productos químicos: R)} \qquad (7\text{-}39)$$

para la que resulta adecuada la cinética sencilla dada por la ecuación de **Michaelis-Menten** (véanse los problemas 2-19 y 3-17)

$$-r_A = k_1 C_{E0}\left(\frac{C_A}{k_2 + C_A}\right), \qquad C_{E0} = \text{constante} \qquad (7\text{-}40)$$

La principal distinción entre estos dos tipos de fermentaciones es la siguiente: En la fermentación enzimática el agente catalítico (enzima) no se autoreproduce, mientras que en la fermentación microbiana el agente catalítico (las células con su contenido enzimático) se reproduce. Por lo tanto, en una operación discontinua la concentración de las células C_C en la ec. (7-38) es una cantidad variable, mientras que la concentración total de enzima C_{E0} en la ec. (7-40) permanece constante. Por otra parte, en los sistemas fluyentes ha de introducirse continuamente enzima nueva al reactor, mientras que en las fermentaciones microbianas con recirculación suficiente del producto fluido no se necesita añadir ningún microorganismo nuevo al reactor.

El comportamiento autocatalítico de las fermentaciones microbianas sugiere que, probablemente. el tamaño más pequeño de reactor está constituido por un reactor de flujo en mezcla completa seguido de uno de flujo en pistón. Como las fermentaciones enzimáticas no son autocatalíticas es más favorable utilizar el de flujo en pistón. La distinción entre estos dos sistemas se muestra en las Figs. 7-19 y *7-20.*

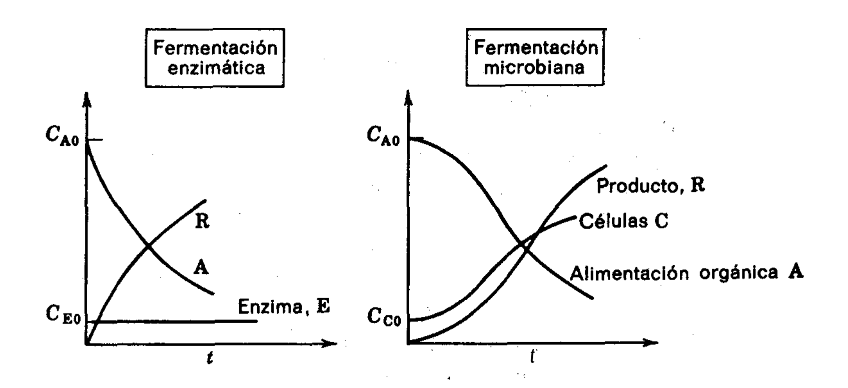


Fig. 7-19. Distinción entre los dos tipos de fermentación en procesos discontinuos.

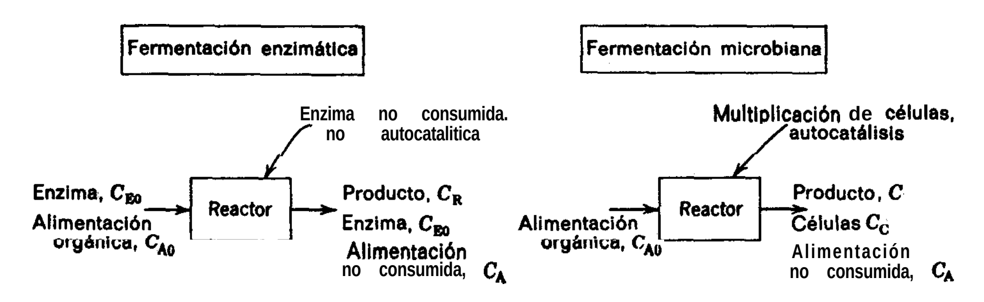


Figura 7-20. Distinción entre los dos tipos de fermentaciones en procesos continuos.

Las fermentaciones constituyen un tipo muy importante de reacciones. Se emplean ampliamente para producir bebidas alcohólicas, antibióticos, vitaminas, proteínas, toxinas, levaduras, y muchos productos alimenticios tales como té, yoghurt, sauerkraut (verdura fermentada), elixires; y también para purificar residuos orgánicos, tales como aguas residuales.

Probablemente representan los primeros y más afortunados contactos del hombre con la tecnología química. En la búsqueda del hombre para mejores alimentos y un medio ambiente más limpio, probablemente estas reacciones serán una de las aplicaciones mas importantes de la ingeniería de las reacciones químicas.

CONCLUSIÓN

La clave para el diseño óptimo de reacciones múltiples, es el contacto adecuado y el tipo de flujo idóneo dentro del reactor. Estas condiciones se determinan por la estequiometría y las cinéticas observadas.

Para obtener concentraciones altas del ‘producto deseado hemos de mantener concentraciones altas o bajas (reacciones en paralelo), u homogeneidad de composición (reacciones en serie) de los distintos reactantes. A partir de estos requisitos pueden diseñarse los esquemas de contacto más convenientes por empleo de sistemas apropiados: discontinuo, semicontinuo, de mezcla completa, de flujo en pistón, con introducción lenta o rápida de las distintas alimentaciones, con o sin separación y recirculación de los reactantes.

Generalmente es suficiente el razonamiento cualitativo para determinar el esquema correcto de contacto; para ello se descompone la reacción estequiomb trica en sus reacciones componentes paralelas y en serie. Naturalmente que para determinar el tamaño real del reactor se necesitan consideraciones cuantitativas.

Cuando no se conocen la cinética y la estequiometría, unas experiencias bien planificadas, guiadas por los principios enunciados, conducirán a un acercamiento razonable del funcionamiento óptimo.

En los Capítulos 8 y 10, y en los dedicados a los sistemas heterogéneos, se amplía el estudio de cómo la distribución del producto esta afectada por el tipo de contacto y la temperatura de operación. En particular, la discusión del final del' capítulo 13. muestra cómo se mejora fundamentalmente la distribución del producto añadiendo deliberadamente una segunda fase inmiscible para que el sistema se transforme en heterogéneo.

BIBLIOGRAFÍA

Jungers, J. C., y otros. *Cinétique chimique appliquée,* Technip, Paris, 1958, Cap. 4.
Jungers, J. C., y otros, *l'Analyse cinétique de la transformation chimique,* Vol. 1, Technip, Paris, 1967.
Kramers, H., y Westerterp, K. R.. *Elements of Chemical Reactor Design and Operations,* Netherlands Univ. Press, Amsterdam, 1963, Cap. 2.

REFERENCIAS

Bischoff, K. B., Can. J. *Chem. Eng., 44, 281 (1966).*
Denbigh, K. G., *Trans. Faraday Soc., 40, 352 (1944).*
—, *Trans. Faraday Soc., 43, 648 (1947).*
—, *J. Appl. Chem., 1, 227 (1951).*
—, *Chem. Eng. Sci., 14, 25 (1961).*
Frost. A. A., y Pearson, R. G., *Kinetics and Mechanism,* 2.ª ed., John Wiley & Sons, New York. 1961, Cap. 8.
Jungers, J. C., *et al., Cinétique chimique appliquée,* Technip, París, 1958.
Kramers, H., y Westerterp, K. R., *Elements of Chemical Reactor Design and* Operafions, Netherlands University Press, Amsterdam. 1963.
MacMullin, R. B., *Chem. Eng. Progr., 44, 183 (1948).*

PROBLEMAS

Están agrupados del modo siguiente:
Problemas 1-6: Cualitativos.
Problemas 7-20: Reacciones en paralelo.
Problemas 21-26: Reacciones en serie y en serie-paralelo.
Problemas 27-3 1: Miscelánea.

7-1. Indíquese la característica distintiva de cada una de las reacciones siguientes: simple, múltiple, elemental y tío elemental.

73. Partiendo de alimentaciones separadas de los reactantes A y B con concentraciones conocidas (sin posibilidad de dilución con inertes) hágase el esquema del modelo de contacto más adecuado, tanto para funcionamiento continuo como discontinuo, para las reacciones consecutivas-competitivas cuya estequiometrfa y velocidades son las siguientes:

$$A + B \rightarrow R \text{ deseado} \quad \cdots r_1$$
$$R + B \rightarrow S \quad \cdots r_2$$

(*a*) $r_1 = k_1 C_A C_B^2$, $r_2 = k_2 C_R C_B$ (*b*) $r_1 = k_1 C_A C_B$, $r_2 = k_2 C_R C_B^2$ (*c*) $r_1 = k_1 C_A C_B$, $r_2 = k_2 C_R^2 C_B$ (*d*) $r_1 = k_1 C_A^2 C_B$, $r_2 = k_2 C_R C_B$

7-3. Al reaccionar A con B se obtiene el producto deseado R en unión de los productos no deseados S, T, . . . Calcúlense las concentraciones de los reactantes que han de utilizarse en los siguientes conjuntos de reacciones elementales, al objeto de promover fa conversión a R:

(*a*) $\left.\begin{array}{r} A + B \rightarrow R \\ A \rightarrow S \end{array}\right\}$ (*b*) $\left.\begin{array}{r} A + B \rightarrow R \\ 2A \rightarrow T \end{array}\right\}$ (*c*) $\left.\begin{array}{r} A + B \rightarrow R \\ A \rightarrow U \\ B \rightarrow V \end{array}\right\}$

Nora: Bara seleccionar el mejor modelo de contacto habrían de tenerse en cuenta el precio de las sustancias, la conversión deseada y la posibilidad de recirculación; sin embargo, para la resolución de este problema prescíndase de la consideración de estos factores.

74. El reactante A se descompone del modo siguiente:

$$A \xrightarrow{n_1} R_{\text{deseado}} \xrightarrow{n_2} S$$
$$A \xrightarrow{n_3} T \qquad R \xrightarrow{n_4} U$$

siendo n_i los órdenes de reacción. Determinese cualitativamente el tipo de flujo (en pistón, en mezcla completa, o intermedio) y el valor de C_{A0} (alto, bajo, o intermedio) que ha de utilizarse para lograr una conversión elevada en R.

	n_1	n_2	n_3	n_4
caso (*a*)	1	1	1	1
(*b*)	1	2	1	1
(c)	2	1	1	1
(*d*)	1	2	1	0
(e)	1	1	2	1
(*f*)	1	0	2	1

7-5. El reactante A se descompone del modo siguiente, siendo R el producto deseado:

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S \qquad \text{. ..ambas de primer orden}$$
$$A + A \xrightarrow{k_3} T \qquad \text{. .. segundo orden}$$

Indiquese cualitativamente cómo ha de efectuarse esta reacción para obtener una elevada conversión en R.

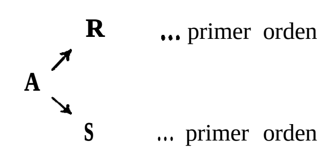
a) Considerando que C_{A0} es fijo y puede utilizarse flujo en pistón, en mezcla completa, o con recirculación.

b) Considerando que C_{A0} puede tener valores diferentes, y puede utilizarse flujo en pistón, en mezcla completa, 0 con recirculación.

7-6. Calcúlese la concentración de la alimentación (C_{A0} alto o bajo), modelo de contacto (flujo en pistón 0 en mezcla completa) y la conversión (alta 0 baja), que promoverán la formación del producto deseado R, en los siguientes conjuntos de reacciones elementales:

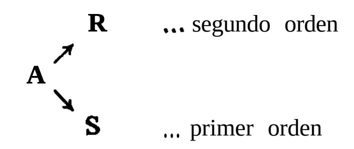
$$(a) \left.\begin{matrix} A + R \rightarrow 2R \\ A \rightarrow S \end{matrix}\right\} \qquad (b) \left.\begin{matrix} A \rightarrow R \\ A + R \rightarrow S \end{matrix}\right\} \qquad (c) \left.\begin{matrix} 2A \rightarrow R \\ R \rightarrow S \end{matrix}\right\}$$

7-7. La sustancia A reacciona en un liquido para dar R y S, del modo siguiente:



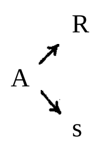
La alimentación ($C_{A0} = 1{,}0$, $C_{R0} = 0$, $C_{S0} = 0$) entra en dos reactores de mezcla completa en serie ($\tau_1 = 2{,}5$ min, $\tau_2 = 5$ min). Calcúlese. la composición de salida del segundo reactor conociendo la composición en el primer reactor ($C_{A1} = 0{,}4$, $C_{R1} = 0{,}4$, $C_{S1} = 0{,}2$).

7-8. La sustancia A en fase líquida produce R y S por las reacciones siguientes:



La alimentación ($C_{A0} = 1{,}0$, $C_{R0} = 0$, $C_{S0} = 0$) entra a dos reactores de mezcla completa en serie ($\tau_1 = 2{,}5$ min, $\tau_2 = 10$ min). Calcúlese la composición de salida del segundo reactor conociendo la composición en el primer reactor ($C_{A1} = 0{,}4$, $C_{R1} = 0{,}4$, $C_{S1} = 0{,}2$).

7-9. 'Se sabe que la estequiometría de descomposición de una fase líquida es:



En una serie de experiencias con flujo estacionario ($C_{A0}=100$, $C_{R0}=C_{S0}=0$) en un reactor de mezcla completa de laboratorio, se han obtenido los resultados siguientes:

C_A	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
C_R	7	13	18	22	25	27	28	28	27	25

Experimentos posteriores indican que los niveles de C_R y C_S no afectan al transcurso de la reacción.

Con una alimentación C_{A0} = 100 y concentración de salida C_{Af} = 20. calcúlese el valor de C_R a la salida para:

a) un reactor de flujo en pistón,

b) un reactor de mezcla completa,

c) y *d*) repítanse los apartados *a*) y *b*) para C_{A0} = 200.

7-10. Para la reacción del problema (7-9), indíquese cómo ha de operar un reactor de mezcla completa para que la producción de R sea máxima. No se puede separar ni recircular el reactante no utilizado, y C_{A0} = 150.

7-11. En un reactor discontinuo que opera isotérmicamente (C_{A0} = 100) el reactante A se descompone dando el producto deseado R y el no deseado S, obteniéndose los datos de concentraciones indicados en la tabla siguiente:

C_A	(100)	90	80	70	60	50	40	30	20	10	(0)
C_R	(0)	1	4	9	16	25	35	45	55	64	(71)

En experiencias adicionales se ha encontrado que la adición de R o S no afecta a la distribución de los productos formados dependiendo solamente de A. También se ha encontrado que el número de moles de A, R, y S es constante.

a) Determínese la curva φ frente a C_A, para esta reacción.

Con una alimentación $C_{A0} = 100$ y $C_{Af} = 10$, calcúlese C_R:

b) para un reactor de flujo en mezcla completa,

c) para un reactor de flujo en pistón,

d) y *e*): repítanse los apartados *b*) y *c*) para C_{A0} = 70.

7-12. El reactante A se isomeriza o dimeriza en fase líquida, del modo siguiente:

$$A \rightarrow R_{\text{deseado}} \qquad r_R = k_1 C_A$$
$$A + A \rightarrow S_{\text{no deseado}} \qquad r_S = k_2 C_A^2$$

(*a*) Hállese $\varphi(R/A)$ y $\varphi(R/R + S)$.
Con una corriente de alimentación de concentración C_{A0} determínese $C_{R,máx}$ que puede formarse en:
(*b*) un reactor de flujo en pistón.
(c) un reactor de mezcla completa.
Una cantidad de A de concentración inicial $C_{A0} = 1$ mol/litro se introduce, de una vez, en un reactor discontinuo y reacciona de modo completo.
(*d*) Si $C_S = 0.18$ mol/litro en la mezcla resultante ¿qué nos indica esto sobre la cinética de la reacción?

7-13. Para la descomposición de A en paralelo, siendo R el producto deseado,

$$A \to \begin{cases} R, & r_R = 1 \\ S, & r_S = 2C_A \\ T, & r_T = C_A^2 \end{cases} \quad \text{con } C_{A0} = 1$$

Calcúlese el valor máximo de C_R que puede alcanzarse en condiciones isotérmicas
a) en un reactor de mezcla completa,
b) en un reactor de flujo en pistón.

7-14. Frecuentemente la reacción deseada A → S va acompañada de descomposiciones alternativas de orden más alto o más bajo. En una formulación bastante generalizada este comportamiento puede representarse por:

$$A \to \begin{cases} R, & r_R = k_0 C_A^{a_0} \\ S, & r_S = k_1 C_A^{a_1} \\ T, & r_T = k_2 C_A^{a_2} \end{cases} \qquad \text{siendo } a_0 < a_1 < a_2$$

a) Trácese la curva de φ (S/A) frente a C_A para este sistema reactante e indíquense las características más importantes de esta curva.
b) Indíquese qué reactor o combinación de reactores hará máxima la producción de S para una alimentación dada de A, sin recirculación del reactante no utilizado.
c) Repítase el apartado *b)* haciendo posible la separación y recirculación del reactante no utilizado.
Todas las operaciones se efectúan a la misma temperatura.

7-15. Las sustancias A y B reaccionan del modo siguiente:

$$2A \to R, \qquad r_R = k_1 C_A^2$$
$$A + B \to S, \qquad r_S = k_2 C_A C_B$$
$$2B \to T, \qquad r_T = k_3 C_B^2$$

Calcúlese la relación entre A y B que ha de mantenerse. en un reactor de mezcla completa, para que el rendimiento fraccional del producto S sea máximo.

7-16. Dadas las reacciones:

$$\left.\begin{array}{ll} A + 2B \rightarrow R, & r_R = k_1 C_A C_B^2 \\ A + B \rightarrow S, & r_S = k_2 C_A C_B \end{array}\right\} \quad con\ k_2 = 2k_1$$

a) Indíquense las expresiones del rendimiento fraccional $\varphi(R/A)$ y $\varphi(R/B)$ para este sistema.

b) Dedúzcase el modo de operar un reactor de mezcla completa para que la producción de R sea máxima si hay una sola alimentación con $C_{A0} = C_{B0} = 1$.

7-17. Disponemos de una mezcla de composición 90 % en moles de A (45 mol/l) y 10 % en moles de impureza B (5 mol/l), a Partir de la cual se ha de preparar otra mezcla en la que la relación molar de A a B ha de ser de 100 a 1 o mayor. Para ello se añade el componente D que reacciona con A y con B del modo siguiente:

$$A + D \rightarrow R, \qquad -r_A = 21 C_A C_D$$
$$B + D \rightarrow S, \qquad -r_B = 147 C_B C_D$$

Suponiendo que las reacciones transcurren hasta la conversión completa, calcúlese la cantidad de D que han de añadirse a una cantidad dada de mezcla inicial para obtener la mezcla deseada.

7-18. A y B reaccionan del modo siguiente:

$$A + 2B \rightarrow 2R + S, \qquad (r_A)_1 = -k_1 C_A C_B^2$$
$$A + B \rightarrow T + U, \qquad (r_A)_2 = -k_2 C_A C_B$$

Se introducen cantidades equimolares en un reactor discontinuo y se dejan reaccionar hasta la conversión completa. Cuando se ha consumido todo el componente B, $C_{Af} = 0{,}1$, $C_{A0} = 1{,}0$. A partir de estos datos indíquese la información que puede deducirse sobre los coeficientes cinéticos.

7-19. Cantidades equimolares de A, B y D entran como alimentación a un reactor de mezcla completa, donde se combinan de acuerdo con las reacciones elementales:

$$\left.\begin{array}{l} A + D \xrightarrow{k_1} R \\ B + D \xrightarrow{k_2} S \end{array}\right\} \quad con\ \frac{k_2}{k_1} = 0{,}2$$

a) Calcúlese la fracción de R en el producto formado si se consume el 50 % del componente A de la alimentación.

b) Calcúlese la fracción de R en el producto formado si se consume el 50 % del componente D de la alimentación.

7-20. De acuerdo con la siguiente reacción se obtiene el producto deseado R:

$$A + B \rightarrow R_{\text{deseado}}, \qquad r_R = k_1 C_A C_B$$

Sin embargo, en las condiciones que favorecen esta reacción B también se dimeriza para formar el producto no deseado S:

$$2B \rightarrow S, \qquad r_S = k_2 C_B^2$$

En un reactor de mezcla completa se esta obteniendo R utilizando un gran exceso de A para deprimir la formación del dímero no deseado. Las alimentaciones de A y B son tales que se mantiene en el reactor la relación molar de A y B de 40 a 1. La sustancia A que no ha reaccionado se separa del resto de las sustancias de la corriente de salida del reactor y vuelve a entrar en el mismo. El reactante B que no ha reaccionado no puede separarse fácilmente y se desprecia. R y S se obtienen en cantidades equimolares. y el 50 % del reactante B que ha entrado al reactor no ha reaccionado y se descarga sin utilizarse.

a) Calcúlese el rendimiento fracciona1 de R, tomando como base el A consumido, el B consumido, el B total que entra, y la suma de todos los productos formados.

Parece. ser que este esquema no es eficaz ya que la mayor parte de B forma el producto no deseado o se desecha porque permanece sin reaccionar. Para aumentar la utilización de B vamos a conectar un segundo reactor en serie, manteniendo las mismas condiciones en el primer reactor. Ambos reactores van a ser del mismo tamaño, y la separación y recirculación de A tendrá lugar después de pasar el fluido a través de los dos reactores. Se puede suponer que la concentración de A es constante en todo el sistema debido a que está en gran exceso.

b) Calcúlese la fracción de R que está presente en el producto R-S y la fracción de B de la alimentación que se ha transformado en R.

c) Con el mismo caudal de alimentación de B y la misma concentración de A en el sistema, repítase el apartado *b*) si los dos reactores de mezcla completa se conectan en paralelo en lugar de conectarlos en serie.

7-21. En condiciones adecuadas A se descompone del modo siguiente:

$$A \xrightarrow{k_1 = 0{,}1/\text{min}} R \xrightarrow{0{,}1/\text{min}} S$$

Se ha de obtener R a partir de 1000 litros/hora de alimentación con $C_{A0} = 1$ mol/l, $C_{R0} = C_{S0} = 0$.

a) Calcúlese el tamaño del reactor de flujo en pistón que hará máximo el rendimiento de R y la concentración de R en la corriente de salida de este reactor.

b) Calcúlese el tamaño del reactor de mezcla completa que hará máximo el rendimiento de R y $C_{R,\,\text{máximo}}$ en la corriente de salida de este reactor.

7-22. Se han de cambiar de lugar 20 000 t de grava empleando una pala excavadora que descarga la grava en una tolva que alimenta a una cinta transportadora que lleva la grava hasta el nuevo lugar de ubicación. Al principio la capacidad de laexcavadora es grande, pero va disminuyendo a medida que disminuye el montón de grava, debido a que el recorrido total es mayor, y en consecuencia, el tiempo empleado por ciclo va aumentando. Puede considerarse que la capacidad de trabajo de la pala excavadora es proporcional a la cantidad de grava que ha de trans-

Portar, siendo su capacidad inicial de 10 t/min. La cinta transportadora tiene una capacidad de transporte uniforme de 5 t/min. Calcúlese:

a) La cantidad máxima de grava que se almacena en la tolva.

b) El instante en que se alcanza esa cantidad máxima.

c) El instante en que la velocidad de entrada a la tolva es igual a la de salida.

d) El instante en que se vacia la tolva.

7-23. Considerense las reacciones elementales siguientes:

$$A + B \xrightarrow{k_1} R$$

$$R + B \xrightarrow{k_2} S$$

a) Se mezcla rápidamente 1 mol de A con 3 moles de B. La reacción es muy lenta y permite el análisis de composiciones en diversos tiempos. Cuando quedan sin reaccionar 2,2 mol de B, existen en la mezcla 0,2 mol de S. Calcúlese la composición de la mezcla (A, B, R, S) cuando la cantidad de S es 0,6 mol.

b) Se adiciona gota a gota, con agitación constante, 1 mol de A a 1 mol de B; una vez que ha transcurrido bastante tiempo se analiza la mezcla y se encuentra que la cantidad de S es de 0,5 moles. Dedúzcanse conclusiones sobre k_2/k_1.

c) Se añaden conjuntamente 1 mol de A ; 1 mol de B y se mezclan. La reacción es muy rápida y se efectúa la conversión antes de que pueda realizarse cualquier medida de la velocidad. Al analizar los productos de reacción se encuentra que hay 0,25 moles de S. bedúzcanse conclusiones sobre k_2/k_1.

7-24. Para reacciones simples sabemos/ que si el-sistema reactor consiste en un numero de reactores de mezcla completa en serie, las características (volumen o capacidad) del sistema reactor están comprendidas entre las de un reactor de flujo en pistón y las de un reactor de mezcla completa; al aumentar el número de reactores en serie su comportamiento se aproxima, cada vez más, al de flujo en pistón. Se espera el mismo comportamiento para reacciones múltiples, no sólo con respecto a la capacidad sino también con respecto a la distribución del producto. Veamos si se. cumple esto para el caso concreto indicado a continuación. Consideremos la reacción:

$$A \xrightarrow{k_1 = 1,\ n_1 = 1} R \xrightarrow{k_2 = 1,\ n_2 = 1} S$$

Para un reactor de flujo en pistón (véase la ec. (3-52)]:

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \frac{1}{e} = 0,368 \qquad y \qquad \tau_{opt} = \frac{1}{k_{media\ log.}} = 1$$

Para un reactor de mezcla completa [véase la ec. (7-23)]:

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = 0,25 \qquad y \qquad \tau_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} = 1$$

Para dos reactores en serie de mezcla completa, calcúlese $C_{R\,máx}/C_{A0}$ y $\tau_{ópt}$, y véase si su valor está comprendido entre los calculados para el reactor de flujo en pistón y el de mezcla completa.

7-25. Para las reacciones elementales:

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S, \qquad k_2 = k_1 + k_3$$
$$A \xrightarrow{k_3} T$$

calcúlese $C_{R\,máx}/C_{A0}$ y $\tau_{ópt}$ en un reactor de flujo en pistón.

7-26. Para las reacciones elementales:

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$$
$$A \xrightarrow{k_3} T$$

a) Demuéstrese que para el reactor de flujo en pistón se cumple:

$$\frac{C_{R,máx}}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_1 + k_3}\left(\frac{k_2}{k_1 + k_3}\right)^{k_2/(k_1 - k_2 + k_3)} \text{para } \tau_{ópt} = \frac{\ln[(k_1 + k_3)/k_2]}{k_1 - k_2 + k_3}$$

b) Demuéstrese que para el reactor de mezcla completa, se cumple:

$$\frac{C_{R,máx}}{C_{A0}} = \frac{k_1}{(\sqrt{k_1 + k_3} + \sqrt{k_2})^2} \text{ para } \tau_{ópt} = \frac{1}{\sqrt{k_2(k_1 + k_3)}}$$

7-27. Iba a iniciarse la gran batalla naval que se conoce en la historia con et nombre de Batalla de Trafalgar (1805). El almirante Villeneuve revisó orgullosamente su poderosa flota de 33 navíos que navegaban alineados con una ligera brisa. La flota británica, al mando de lord Nelson, se encontraba a la vista con sus 27 navíos. Estimando que aún faltaban dos horas para que se iniciara la batalla, Villeneuve descorchó otra botella de Borgoña y revisó cuidadosamente cada uno de los puntos de su estrategia de la batalla. Como era costumbre en las batallas navales de aquel tiempo, las dos flotas navegaban alineadas paralelamente, en la misma dirección, disparando sus cañones a discreción. Por la larga experiencia en batallas de esta clase se sabía que la velocidad de destrucción de una flota era proporcional a la potencia de fuego de la flota opuesta. Considerando que cada uno de los barcos franceses tenía igual potencia que cada uno de los británicos, Villeneuve confiaba en la victoria e imaginaba el encabezamiento de los periódicos de la mañana siguiente: «La flota británica aniquilada, las perdidas de Vilkneuve son.. .» Villeneuve se detuvo bruscamente, llamó a su repostero, Mr. Duboii y le preguntó cuantos barcos perdería. ¿Qué le respondió?

En este instante Nelson, que disfrutaba del aire de popa del «Victory», estaba impresionado por el hecho de que tenía todo preparado excepto un detalle: se había olvidado de proyectar su plan de combate. Llamó al comodoro Archibald Forsythe-Smythe, su hombre de confianza, para conferenciar. Estando familiio con la ley de la potencia de fuego, Nelson estaba orgulloso de luchar con la flota francesa (imaginaba también los titulares de los periódicos). En realidad no era

una deshonra para Nelson el ser derrotado por fuerzas superiores, con tal de hacerlo lo mejor posible y procediendo lealmente; sin embargo, tenía la ligera esperanza de que podría jugarle a Villeneuve una mala pasada. Procedió a estudiar sus posibilidades.

Era posible «romper la línea», en otras palabras, podía permanecer paralelo a la flota francesa, y después cortar y dividir a la flota enemiga en dos secciones. Podía atacar la sección posterior y deshacerse de ella antes de que la sección anterior pudiese virar y volver a la batalla.

Dividiría a la flota francesa, y en caso afirmativo, en qué punto habría de hacerlo, y con cuántos barcos atacaría a cada una de las secciones anterior y posterior? El comodoro Forsythe-Smythe, que estaba muy tranquilo tomando su grog, estuvo considerando estas posibilidades y aconsejando a Nelson en qué punto había de partir la flota francesa, para hacer máxima fa posibilidad de Cxito. También estaba de acuerdo en predecir el resultado de esta batalla empleando esta estrategia. ¿Cuáles fueron sus conclusiones?

7-28. Un reactor de mezcla completa se alimenta con el reactante A puro (C_{A0} = 100), se forman las sustancias R y S, y se encuentran las siguientes concentraciones de salida:

	C_A	C_R	C_S
Experiencia 1	75	15	10
Experiencia 2	25	25	50

a) Determínese un esquema cinético para ajustar estos datos.

b) Calcúlese la conversión que debe mantenerse en un reactor de mezcla completa para hacer máximo C_R, y determínese et valor de este máximo, $C_{R\,máx}$.

c) ¿En qué tipo de reactor, de flujo en pistón o de mezcla completa. hemos de esperar alcanzar el valor más alto posible de C_R ? ¿Cuál es este valor de C_R?

7-29. Se trata el reactante A en un reactor de mezcla completa de 20 litros, descomponiéndose del modo siguiente:

$$A \rightarrow R, \qquad r_R = k_1 C_A = (4/h) C_A$$
$$A \rightarrow S, \qquad r_S = k_2 C_A = (1/h) C_A$$

Calcúlese el caudal de alimentación y la conversión del reactante para que el beneficio global sea máximo. ¿Cuál es este beneficio tomando como base la hora?

Datos: La materia prima A cuesta 75 ptas./mol para C_{A0} = 1 mol/l; el producto R se vende a 375 ptas./mol y S no tiene valor. El coste total de funcionamiento del reactor y el de la instalación para separar los productos es de 1875 ptas./hora -- 95 ptas./mol de A que entra al reactor. El A no convertido no se recircula.

7-30. El producto químico R se obtiene por descomposición de A en un reactor de mezcla completa. La reacción transcurre del modo siguiente:

$$A \rightarrow R, \qquad r_R = k_1 C_A$$
$$2A \rightarrow S, \qquad r_S = k_2 C_A^2$$

Sea la relación molar de coste $\$_R/\$_A = M$ (S es el material desechado que no se cotiza), y por conveniencia sea $k_1 = Nk_2C_{A0}$. En la alimentación el valor de C_{A0} es fijo.

a) Calcúlese la conversión de A que ha de mantenerse en el reactor para hacer máximo el beneficio global, despreciando el coste de funcionamiento.

b) Repítase el apartado *a*) con el coste horario de operación en función del caudal de alimentación, dado por a + βF_{A0}.

7-31. Los productos químicos A y B reaccionan del modo siguiente:

$$A + B \rightarrow R, \qquad r_R = k_1C_AC_B = (68.8\ \text{l/h} \cdot \text{mol})C_AC_B$$

$$2B \rightarrow S, \qquad r_S = k_2C_B^2 = (54.4\ \text{l/h} \cdot \text{mol})C_B^2$$

En esta reacción se producen 100 moles de R/hora a un coste mínimo en un reactor de mezcla completa. Calcúlense los caudales de alimentación de A y B empleados y el tamaño necesario del reactor.

Datos: Se dispone de los reactantes en corrientes separadas para $C_{A0} = C_{B0} = 0{,}1$ mol/l, y el coste de ambos es de 50 ptas./mol. El coste del reactor es de 1 pta./h · 1.

8

Efectos de la temperatura y de la presión

En la búsqueda de las condiciones óptimas en que se efectúan las reacciones, ya hemos visto cómo influyen el tamaño y el tipo del reactor sobre la conversión y la distribución de los productos obtenidos. La temperatura de reacción y la presión influyen también sobre el transcurso de las reacciones, por lo que estudiamos seguidamente el papel de estas variables.

Hemos de considerar tres aspectos. En primer lugar necesitamos saber cómo influyen las variaciones de la temperatura y la presión de operación sobre las condiciones de equilibrio, la velocidad de reacción y la distribución del producto. De esta forma podremos determinar la progresión de temperatura óptima, que varía con el tiempo en los reactores discontinuos, con la longitud en los reactores de flujo en pistón, y,de un reactor a otro en una serie de reactores. Esta progresión representa las condiciones ideales y en el diseño real hemos de aproximarnos en lo posible a estas condiciones.

En segundo lugar, las reacciones químicas suelen ir acompañadas de efectos caloríficos y hemos de conocer como estos efectos modifican la temperatura de la mezcla reaccionante. Con esta información podemos proponer distintos reactores y sistemas de intercambio de calor que más se aproximen al óptimo.

Finalmente, la selección del sistema más adecuado corresponderá a consideraciones económicas.

En la búsqueda de las condiciones óptimas, con el objeto de lograr la mayor aproximación a las mismas, hemos de fijarnos más en el diseño real que en la determinación de reactores específicos, que permitan esa mayor aproximación. Con este fin, efectuamos a continuación el estudio de reacciones comenzando por las simples, y continuando con consideraciones especiales sobre las múltiples.

REACCIONES SIMPLES

En las reacciones simples interesa conocer el grado de conversión y la estabilidad del reactor, y no se presentan los problemas de la distribución del producto.

La termodinámica suministra dos tipos importantes de información relacionados con la conversión y con la estabilidad del reactor; la primera es el calor desprendido o absorbido para una determinada extensión de la reacción, y la segunda, la conversión máxima que puede alcanzarse. Vamos a estudiar brevemente estas dos cuestiones. Para un tratamiento más detallado, con la justificación de las expresiones consideradas y sus muchas formas especiales, ha de acudirse a los textos corrientes de termodinámica para ingenieros químicos.

Cálculo de los calores de reacción a partir de la termodinámica

El calor desprendido o absorbido durante una reacción depende de la naturaleza del sistema reaccionante, de la cantidad de sustancia que reacciona y de la temperatura y presión del sistema, calculándose a partir del calor de reacción ΔH_r para el sistema considerado. Cuando no se conoce el calor de reacción, en muchos casos puede calcularse a partir de datos terinoquímicos conocidos y tabulados de los calores de formación ΔH_f, o de calores de combustión ΔH_c de cada uno de los componentes de la reacción. A modo de repaso consideremos la siguiente:

$$aA \rightarrow rR + sS$$

Por convenio se define el calor de reacción a una temperatura T, como el calor suministrado al sistema reaccionante cuando a moles de A desaparecen para formar r moles de R y s moles de S, permaneciendo el sistema a la misma temperatura y presión antes y después de la reacción, es decir:

$$aA \rightarrow rR + sS, \qquad \Delta H_{rT}\begin{cases}\text{Positivo, endotérmico}\\ \text{Negativo, exotérmico}\end{cases} \tag{8-1}$$

Calores de reacción y temperatura. El calor de reacción a la temperatura T_2 en función del calor de reacción a la temperatura T_1 se calcula por el principio de conservación de la energía del modo siguiente:

$$\begin{pmatrix}\text{Calor}\\ \text{absorbido por}\\ \text{la reacción a la}\\ \text{temperatura}\\ T_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Calor}\\ \text{suministrado a}\\ \text{los reactantes}\\ \text{para llevarlos}\\ \text{desde } T_2\\ \text{hasta } T_1\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Calor}\\ \text{absorbido por}\\ \text{la reacción a}\\ \text{la temperatura}\\ T_1\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Calor suministrado a}\\ \text{los productos}\\ \text{para llevarlos}\\ \text{de nuevo}\\ \text{desde}\\ T_1 \text{ hasta } T_2\end{pmatrix} \tag{8-2}$$

En función de las entalpías de los reactantes y de los productos:

$$\Delta H_{r2} = -(H_2 - H_1)_{\text{reactantes}} + \Delta H_{r1} + (H_2 - H_1)_{\text{productos}} \tag{8-3}$$

en la que los subíndices 1 y 2 se refieren a los valores de las magnitudes tomadas a las temperaturas T_1 y T_2, respectivamente. En función de los calores específicos:

AH,, = AH,, $+ \int_{T_1}^{T_2} \nabla C_p \, dT$ (8-4)

siendo

$$\nabla C_p = rC_{pR} + sC_{pS} - aC_{pA} \tag{8-5}$$

Cuando los calores específicos se expresan en función de la temperatura, del modo siguiente:

$$C_{pA} = \alpha_A + \beta_A T + \gamma_A T^2$$
$$C_{pR} = \alpha_R + \beta_R T + \gamma_R T^2 \tag{8-6}$$
c PS $= \alpha_S + \beta_S T + \gamma_S T^2$

obtenemos

AH,, = AH,, + $\int_{T_1}^{T_2}$ (Va + $\nabla\beta T + \nabla\gamma T^2) \, dT$

= AH,, + $\nabla\alpha(T_2 - T_1) + \frac{\nabla\beta}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\nabla\gamma}{3}(T_2^3 - T_1^3)$ (8-7)

siendo

Va $= r\alpha_R + s\alpha_S - a\alpha_A$

$$\nabla\beta = r\beta_R + s\beta_S - a\beta_A \tag{8-8}$$

$$\nabla\gamma = r\gamma_R + s\gamma_S - a\gamma_A$$

Conociendo el calor de reacción a **una** temperatura y los calores específicos de los reactantes y de los productos en el intervalo de temperatura considerado, podemos calcular el calor de reacción a cualquier otra temperatura. De aquí podemos calcular los efectos caloríficos de la reacción.

Cálculo de las constantes de equilibrio a partir de la termodinámica

Las constantes de equilibrio pueden calcularse a partir del segundo principio de la termodinámica, y una vez conocidas permiten calcular las composiciones de equilibrio de los sistemas reaccionantes. Hemos de recordar, sin embargo, que los sistemas reales no alcanzan necesariamente esta conversión;' por lo tanto, las conversiones calculadas a partir de la termodinámica son solamente valores posibles.

Recordemos que la entalpía libre de referencia AG" para la reacción de la ecuación (8-1) a la temperatura *T, se* define como:

$$\Delta G^\circ = rG_R^\circ + sG_S^\circ - aG_A^\circ = -RT\ln K = -RT\ln \frac{\left(\frac{f}{f^\circ}\right)_R^r \left(\frac{f}{f^\circ}\right)_S^s}{\left(\frac{f}{f^\circ}\right)_A^a} \qquad (8\text{-}9)$$

en donde f es la fugacidad de cada componente en las condiciones de equilibrio, f° es la fugacidad de cada componente en el estado de referencia elegido arbitrariamente a la temperatura T (el mismo que el empleado en el cálculo de AG"), G° es la entalpía libre de referencia de cada componente que reacciona (tabulada para muchos compuestos), y K es la constante de equilibrio termodinámico para la reacción. Los estados de referencia, a una temperatura dada, se suelen elegir del modo siguiente:

Gases. El componente puro en estado hipotético ideal, a una atmósfera de presión.

Sólidos. El componente sólido puro, a presión unitaria.

Líquidos. El líquido puro a su tensión de vapor.

Solución en líquidos. Solución 1 molar, o bien solución de concentración tal que la actividad del soluto sea igual a la unidad.

Por conveniencia se definen:

$$K_f = \frac{f_R^r f_S^s}{f_A^a}, \qquad K_p = \frac{p_R^r p_S^s}{p_A^a}, \qquad K_y = \frac{y_R^r y_S^s}{y_A^a}, \qquad K_C = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a}$$

y

$$\Delta n = r + s - a \qquad (8\text{-}10)$$

Para distintos sistemas se pueden obtener formas simplificadas de la ec. (8-9). Para reacciones en *fase gaseosa* los estados de referencia se eligen usualmente a la presión de una atmósfera. A esta presión baja la desviación del estado ideal es siempre pequeña; por lo tanto la fugacidad y la presión son idénticas o sea, $f^\circ = p^\circ = 1$ atm. En este caso:

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = K_f\{p^\circ = 1 \text{ atm}\}^{-\Delta n} \qquad \text{(S-ll)}$$

El término entre paréntesis en esta ecuación y en la (8-13) es siempre la unidad, pero lo hemos escrito para que las ecuaciones se mantengan dimensionalmente correctas.

Para ***gases ideales***

$$f_i = p_i = y_i\pi = C_iRT \tag{8-12}$$

para cualquier componente ***i.*** Por consiguiente:

$$K_f = K_p$$

Y

$$K = \frac{K_p}{\{p^\circ = 1 \text{ atm}\}^{\Delta n}} = \frac{K_y\pi^{\Delta n}}{\{p^\circ = 1 \text{ atm}\}^{\Delta n}} = \frac{K_C(RT)^{\Delta n}}{\{p^\circ = 1 \text{ atm}\}^{\Delta n}} \tag{8-13}$$

Para un ***componente sólido*** que toma parte en una reacción, las variaciones de fugacidad con la presión son pequeñas y generalmente pueden despreciarse. Por consiguiente

$$\left(\frac{f}{f^\circ}\right)_{\text{componente sólido}} = 1 \tag{8-14}$$

Conversión de **equilibrio.** La composición de equilibrio. como depende de la constante de equilibrio, varía con la temperatura. Termodinámicamente esta variación viene dada por:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \tag{8-15}$$

Por integración de la ec. (8-15) obtenemos la.variación de la constante de equilibrio con la temperatura. Cuando el calor de reacción AH, pueda considerarse constante en el intervalo de temperatura dado, la integración conduce a:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_r}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{8-16}$$

Cuando se ha de tener en cuenta la variación de AH,, resulta:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r}{T^2}\, dT \tag{8-17}$$

Donde AH, viene dada por una forma especial de la ec. (8-4) en la que el subíndice 0 corresponde a la temperatura de referencia:

$$AH, = AH,,, + \int_{T_0}^{T} \nabla C_p \, dT \qquad (8\text{-}18)$$

Sustituyendo la ec. (8-18) en la (8-17) e integrando, considerando que la variación de C_p con la temperatura viene dada por fa ec. (8-8), tenemos:

$$R \ln \frac{K_2}{K_1} = \nabla\alpha \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\nabla\beta}{2} (T_2 - \text{Tl}) + \frac{\nabla\gamma}{6} (T_2^2 - T_1^2)$$
$$+ \left(\text{-AH,,,} + \nabla\alpha T_0 + \frac{\nabla\beta}{2} T_0^2 + \frac{\nabla\gamma}{3} T_0^3 \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \qquad (8\text{-}19)$$

Estas expresiones permiten calcular la variación de la constante de equilibrio con la temperatura, y por tanto la conversión.

Termodinámicamente se pueden deducir las conclusiones siguientes reflejadas, en parte, en las Figs. 8-1 y 8-2:

1) La constante de equilibrio termodinámica no depende de la presión del sistema, de la presencia o ausencia de inertes, ni de la cinética de la reacción, pero depende de la temperatura del sistema.

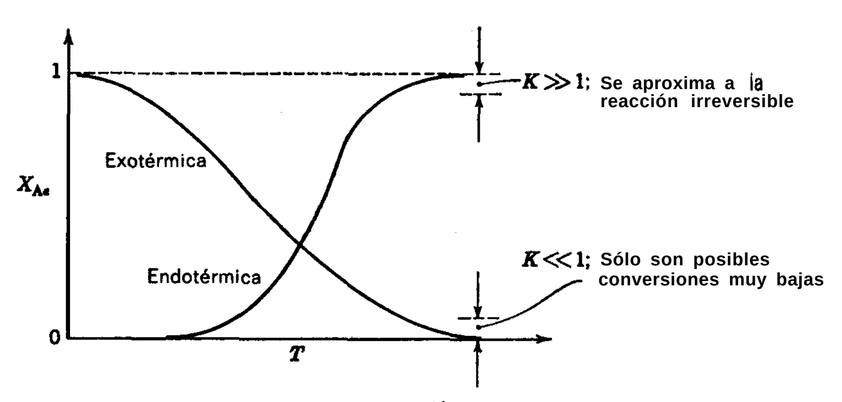


Fig. 8-1. Efecto de la temperatura sobre la conversión de equilibrio de acuerdo con las predicciones termodinámicas (presión constante)

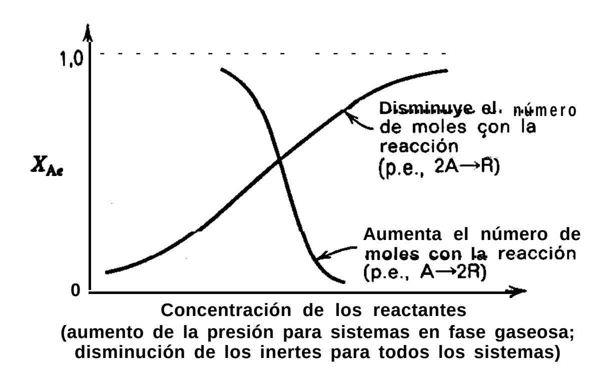


Fig. 8-2. Efectos de la presión e inertes sobre la conversión de equilibrio de acuerdo con las predicciones termodinámicas (temperatura constante).

2) Aunque la constante de equilibrio termodinámica no depende de 1 . . presión o presencia de inertes, la concentración de equilibrio de **las** sustancias y **la** conversión de equilibrio de los reactantes pueden depender de estas variable ،.

3) Si $K \gg 1$ la conversión puede ser prácticamente completa y la reacción puede considerarse irreversible. Si $K \ll 1$ la reacción no transcurrirá en una extensión apreciable.

4) Al aumentar la temperatura, la conversión de equilibrio aumenta para las reacciones endotérmicas y disminuye para las exotérmicas.

5) Al aumentar la presión en las reacciones en fase gaseosa, la conversión aumenta cuando el número de moles disminuye con la reacción, y disminuye cuando el número de moles aumenta con la reacción.

fj) Para todas las reacciones la disminución de inertes actúa de] mismo modo que un aumento de presión en las reacciones en fase gaseosa.

Ejemplo 8-1. Variación de la conversión de equilibrio con la temperatura

a) **Calcúlese,** entre 0 **°C** y 100 “C, la **conversión** de equilibrio de A para la **reacción** en fase acuosa

$$\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{R} \qquad \Delta G^\circ_{298} = -3375 \text{ cal/mol}$$
$$\Delta H_{r,298} = -18000 \text{ cal/mol}$$

Dénse los resultados representando la conversión frente a la temperatura.

b) **¿Qué** restricciones **habría** que imponer a un reactor que operara **isotérmicamente, si** queremos obtener conversiones fraccionales del 75 % o mayores?

Datos: El valor de AG” está basado en los siguientes estados de referencia de los reactantes y de los productos:

$$C_R^o = C_A^o = 1 \text{ mol/l}$$

Supóngase que la disolución es ideal, en cuyo caso:

$$K = \frac{C_R/C_R^o}{C_A/C_A^o} = \frac{C_R}{C_A} = K_C$$

Supóngase también que los calores específicos de todas las disoluciones son iguales a los del agua.

Solución

a) Como todos los calores específicos son iguales, $\nabla C_p = 0$. Entonces, a partir de la ec. (8-4), el calor de reacción es independiente de la temperatura y viene dado por:

$$\text{AH,} = \Delta H_{r,298} = - 18000 \text{ cal/mol} \qquad \text{(i)}$$

A partir de la ec. (8-9) la constante de equilibrio a 25 °C, viene dada por:

$$K_{298} = \exp(-\Delta G^o_{298}/RT)$$
$$= \exp\left(\frac{3375 \text{ cal/mol}}{(1.99 \text{ cal/mol}\cdot{}^\circ\text{K})(298^\circ\text{K})}\right) = 300 \qquad \text{(ii)}$$

Como el calor de reacción no varía con la temperatura, la constante de equilibrio K a cualquier temperatura, se calcula por la ec. (8-16). Por consiguiente:

$$\ln\frac{K}{K_{298}} = -\frac{\Delta H_r}{1{,}99}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$$

que con las ecs. (i) y (ii) da

$$\ln\frac{K}{300} = \frac{18000}{1{,}99}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$$

o bien

$$\ln K = \frac{18000}{RT} \text{ 2- 4 ,7} \qquad \text{(iii)}$$

En la Tabla 8-E1 se dan los valores de ln K y de K, calculados a partir de la ec. (iii), para intervalos de 10 °C. Termodinámicamente tenemos:

$$K = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} = \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_{Ae}} = \frac{X_{Ae}}{1 - X_{Ae}}$$

Por consiguiente la conversión fraccional en el equilibrio viene dada por:

$$X_{Ae} = \frac{K}{1 + K} \qquad \text{(iv)}$$

Tabla 8-E1

Temperatura elegida				
°C	°K	ln K de la Ec. (iii)	K	X_{Ae} de la Ec. (iv)
5	278	7,90	2700	0,999 +
15	288	6,76	860	0,999
25	298	5,70	300	0,993
35	308	4,70	110	0,991
45	318	3,79	44,2	0,978
55	328	2,91	18,4	0,949
65	338	2,10	8,17	0,892
75	348	1,33	3.79	0,791
85	358	0,61	1,84	0,648
95	368	– 0,079	0,923	0,480

En la Tabla 8-E1 se dan también los valores de X_{Ae} calculados a partir de la ec. (iv), y en la Fig. 8-E1 se muestran las variaciones de la conversión de equilibrio con la temperatura, en el intervalo comprendido entre 0 °C y 100 "C.

b) **A partir de la gráfica vemos que la temperatura debe permanecer por debajo de 78 "C, si queremos obtener conversiones del 75 % o más elevadas.**

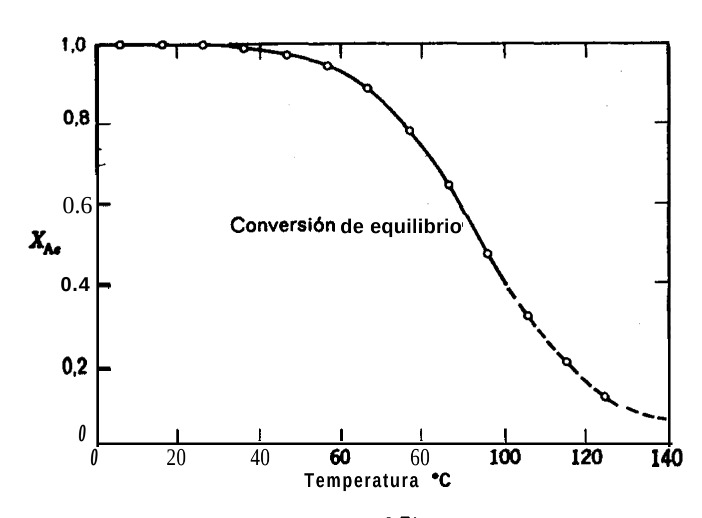


Figura 8-E1

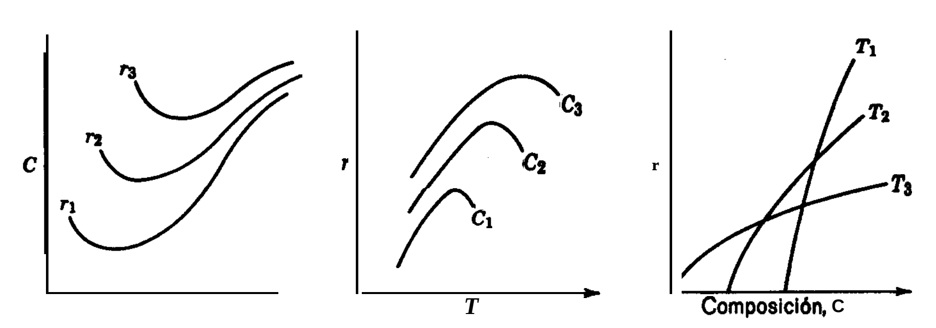


Fig. 8-3. Diferentes formas de representer las relaciones entre la temperatura, la composición y la velocidad de reacción para una reacción homogénea.

Procedimiento gráfico general de diseño

En una reacción homogénea están relacionadas la temperatura, la composición. y la velocidad de reacción; esta relación puede representarse gráficamente por uno de los tres modos indicados en la Fig. 8-3. El primero' representación composición-temperatura, es el más conveniente para representar datos, para calcular el tamaño del reactor, y para comparar diseños alternativos.

Para una alimentación dada (fijados C_{A0}, C_{B0}, . . .) y empleando la conversión del componente clave como medida de la composición y extensión de la reacción, la representación de X_A frente a T tiene la forma general indicada en la Fig. 8-4. Esta representación puede construirse a partir de una expresión termodinámicamente consistente de la velocidad de reacción (la velocidad ha de ser cero en el equilibrio) o bien por interpolación de un conjunto de datos cinéticos juntamente

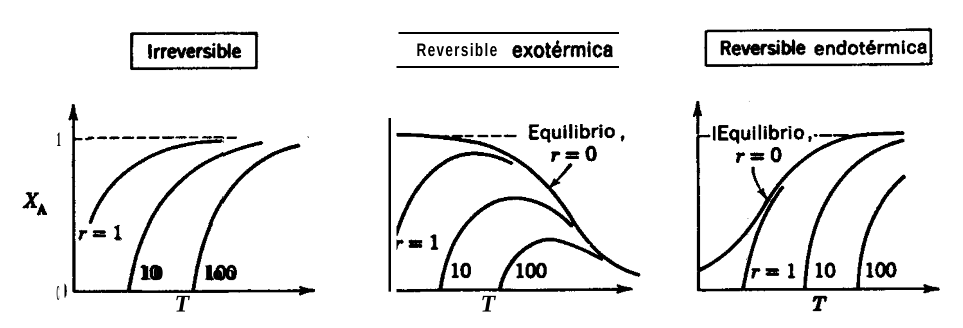


Figura 8-4 Forma general de las curvas conversión-temperatura para diferentes tipos de reacción.

con la 'información termodinámica sobre el equilibrio. Naturalmente que la confianza que podemos tener en todos los cálculos y predicciones siguientes depende directamente de la exactitud de estas gráficas. Por consiguiente, es indispensable disponer de buenos datos cinéticos para construirlas.

El tamaño del reactor necesario para una función dada y para una progresión de temperatura determinada, se calcula del modo siguiente:

1. Se traza el camino de reacción en la gráfica de X_A frente a T, siendo esta la ***linea de operación***.

2. Se calcula la velocidad para varios valores de X_A a lo largo de este camino.

3. Se representa la curva de $1/(-r_A)$ frente a X_A para este camino.

4. Se calcula el área bajo esta curva, que nos da V/F_{A0}.

Este procedimiento se muestra en la Fig. 8-5 para tres caminos: el camino AB para flujo en pistón con un perfil arbitrario de temperatura, el camino CD para

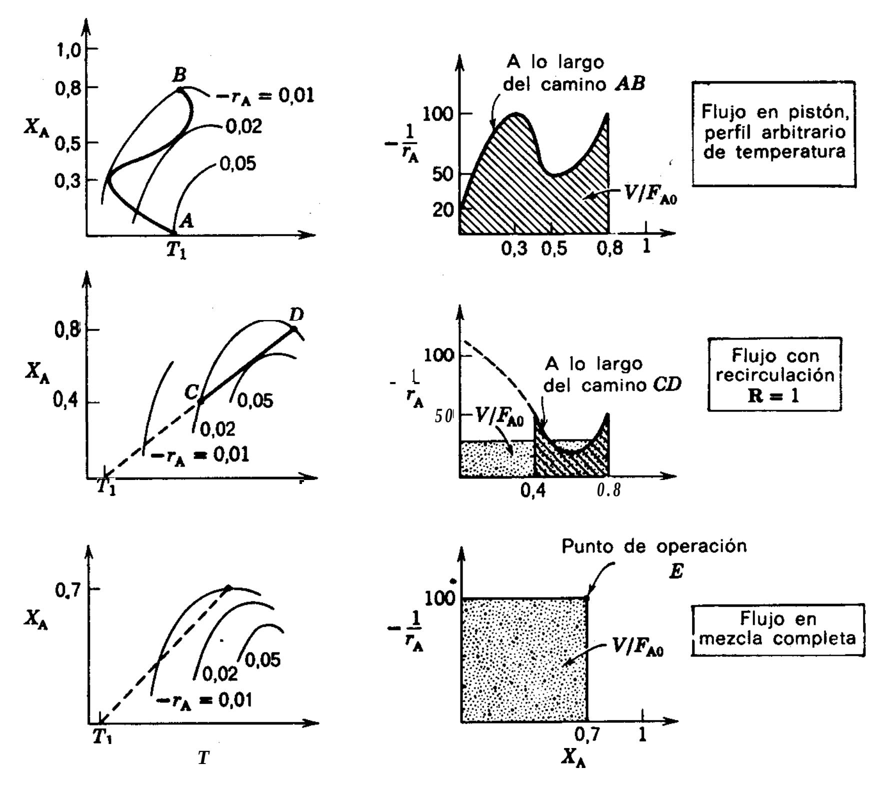


Figura 8-5 Determinación del tamaño del reactor, para diferentes tipos de flujo y una misma temperatura de alimentación T_1.

flujo no isotérmico en pistón con un 50 % de recirculación, y el punto E para flujo en mezcla completa. Obsérvese que para flujo en mezcla completa la linea de operación se reduce a un punto.

Este procedimiento es general, aplicable a cualquier cinética, a cualquier progresión de temperatura, y a cualquier tipo de reactor o serie de reactores. Por consiguiente, una vez conocida la línea de operación puede calcularse el tamaño de reactor por este procedimiento.

Progresión de temperatura óptima

Definimos la progresión de temperatura óptima como aquella progresión que hace mínimo el valor de V/F_{A0} para una determinada conversión de reactante. El óptimo puede corresponder a condiciones isotérmicas o a una determinada pauta de temperatura que puede variar con el tiempo en un reactor discontinuo, con la longitud en un reactor de flujo en pistón, o de un reactor a otro en una serie de reactores de mezcla completa. Es importante conocer cual es esta progresión ya que es la ideal a la que hemos de tratar de acercarnos en un sistema real. Por otra parte, nos permite estimar la desviación del sistema real con respecto al ideal.

La determinación de las características de la progresión de temperatura óptima en un tipo dado de reactor se efectúa teniendo en cuenta que, para el sistema, siempre hay una temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima, cualquiera que sea la composición. El lugar geométrico de las velocidades máximas (progresión de temperatura óptima) se determina examinando las curvas $r(T, C)$ de la Fig. 8-4; en la Fig. 8-6 se muestra esta progresión.

Para las reacciones irreversibles, la velocidad aumenta siempre con la temperatura para cualquier composición, por consiguiente la velocidad máxima corresponde a la temperatura máxima permisible. Esta temperatura máxima está limitada por los materiales de construcción, o por el posible aumento de la importancia relativa de las reacciones secundarias.

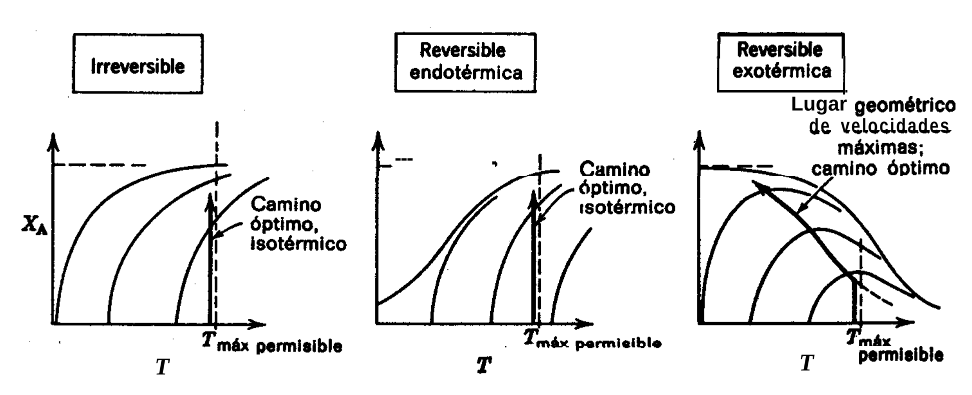


Fig. 8-6. Lineas de operación para el tamaño de reactor mínimo.

Para las' reacciones endotérmicas una elevación de la temperatura hace aumentar tanto la conversión de equilibrio como la velocidad de reacción. Por consiguiente, del mismo modo que para las reacciones irreversibles, hemos de emplear la temperatura más alta permisible.

Para las reacciones exotérmicas reversibles la situación es diferente porque aquí hay dos factores en oposición: cuando se eleva la temperatura aumenta la velocidad de la reacción directa, pero disminuye la conversión máxima. En consecuencia, cuando el sistema está lejos del equilibrio resulta ventajoso emplear una temperatura elevada para la cual la velocidad es alta; cuando se han alcanzado condiciones próximas a las del equilibrio la temperatura debe ser más baja para que se desplace el equilibrio hacia valores más favorables de la. conversión. Por lo tanto, en general, para las reacciones exotérmicas reversibles la progresión óptima corresponde a una variación de temperatura, empezando por una temperatura alta que va disminuyendo al aumentar la conversión. En la Fig. 8-6 se muestra esta progresión, y sus valores se determinan uniendo los máximos de las curvas de velocidad; la línea resultante se denomina ***lugar geométrico de velocidades máximas.***

Efectos caloríficos

Cuando el calor absorbido o desprendido por la reacción puede modificar significativamente la temperatura de los fluidos reaccionantes, ha de tenerse en cuenta en el diseño. En este caso hemos de utilizar tanto las expresiones del balance de materia como las de energía, ecs. (4-1) y (4-2), en lugar de considerar solamente el balance de materia, que era el punto de partida para el estudio de las operaciones isotérmicas de los capítulos 5 y 6.

En primer lugar, si la reacción es exotérmica y el cambiador de calor es incapaz de disipar todo el calor liberado, la temperatura del fluido reaccionante se elevará a medida que va aumentando la conversión. Por un argumento análogo, se deduce para las reacciones endotérmicas, que el fluido se enfriara a medida que aumenta la conversión. Vamos a relacionar esta variación de la temperatura con la extensión de la reacción.

Empezaremos con las operaciones adiabáticas, extendiendo después el tratamiento para tener en cuenta el intercambio de calor con los alrededores.

Operaciones adiabáticas

Consideremos un reactor de mezcla completa, un reactor de flujo en pistón, o una *sección* de un reactor de flujo en pistón, en los que la conversión es X_A, como se muestra en la Fig. 8-7.

En los Capítulos 5 y 6 se eligió como base uno de los componentes, generalmente el reactante liiitante. para todos los cálculos del balance de materia. Seguiremos aquí el mismo procedimiento tomando como base el reactante limitante A.

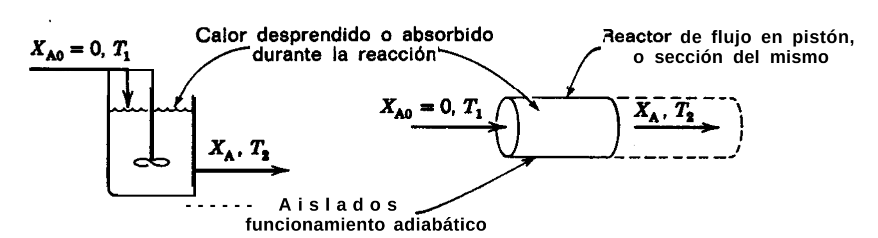


Figura 8-7. Operaciones adiabáticas con efecto térmico suficiente para producir una elevación (exotérmicas) o un descenso (endotérmicas) de la temperatura del fluido reaccionante

Los subíndices 1, 2 se refieren a la temperatura de las corrientes de entrada y salida.

Cr,' y C_p'' son los calores específicos medios de la corriente de la alimentación que no ha reaccionado y de la corriente de producto completamente convertido por mol de reactante A de entrada.

H' y H" son las entalpías de la corriente de alimentación que no ha reaccionado y de la corriente de producto completamente convertida por mol de reactante A de entrada.

AH, es el calor de reacción por mol de reactante A de entrada.

Tomando T_1 como temperatura de referencia en la que se basan las entalpías y los calores de reacción, tenemos:

Entalpía de la corriente de alimentación:

$$\mathbf{H}_1' = \mathbf{C}_p'(T_1 - T_1) = 0 \text{ cal/mol A}$$

Entalpía de la corriente de salida:

$$\mathbf{H}_2''X_A + \mathbf{H}_2'(1 - X_A) = \mathbf{C}_p''(T_2 - T_1)X_A + \mathbf{C}_p'(T_2 - T_1)(1 - X_A) \text{ cal/mol A}$$

Energía absorbida por la, reacción

$$\Delta\mathbf{H}_{r1}X_A \text{ cal/mol A}$$

Sustituyendo estas magnitudes en el balance de energía.

Entrada = Salida + acumulación + desaparición por reacción (4-2)

obtenemos, en el estado estacionario:

$$0 = [\mathbf{C}_p''(T_2 - T_1)X_A + \mathbf{C}_p'(T_2 - T_1)(1 - X_A)] + \Delta\mathbf{H}_{r1}X_A \tag{8-20}$$

Efectuando operaciones resulta :

$$X_A = \frac{C'_p(T_2 - T_1)}{-\Delta H_{r1} - (C''_p - C'_p)(T_2 - T_1)} = \frac{C'_p \Delta T}{-\Delta H_{r1} - (C''_p - C'_p)\Delta T} \quad (8\text{-}21)$$

0 con la ec. (8-18):

$$X_A = \frac{C'_p \Delta T}{-\Delta H_{r2}} = \left(\frac{\text{Calor necesario para elevar hasta } T_2 \text{ la corriente de alimentación}}{\text{Calor desprendido por la reacción a } T_2} \right) \quad (8\text{-}22)$$

que para conversión completa, resulta:

$$-\Delta H_{r2} = C'_p \Delta T, \quad \text{para } X_A = 1 \quad (8\text{-}23)$$

La última forma de la ecuación expresa, simplemente, que el calor desprendido por la reacción es igual al calor necesario para elevar la temperatura de los reactantes desde T_1 hasta T_2.

La relación entre la temperatura y la conversión, dada por los balances de energía de las ecs. (8-21) u (8-22). se muestra en la Fig. 8-8. Las líneas resultantes pueden considerarse rectas para todos los fines prácticos, ya que la variación del término del denominador de estas ecuaciones es relativamente pequeña. Cuando $C''_p - C'_p = 0$ el calor de reacción es independiente de la temperatura y las ecs. (8-21) y (8-22) se reducen a:

$$X_A = \frac{C_p \Delta T}{-\Delta H_r} \quad (8\text{-}24)$$

que es una recta en la Fig. 8-8.

Esta figura muestra la forma de las curvas del balance de energía, tanto para las reacciones endotérmicas como para las exotérmicas y tanto para reactores de mezcla completa como de flujo en pistón. Esta representación muestra que cualquiera que sea la conversión en cualquier punto del reactor, la temperatura es la del valor correspondiente sobre la curva. Para el reactor de flujo en pistón la temperatura del fluido en el reactor se desplaza a lo largo de la curva; para flujo en mezcla completa, el fluido alcanza inmediatamente el valor final que se lee sobre la curva. Estas líneas se denominan *líneas de operación adiabática* del reactor. Al aumentar los inertes C_p aumenta, y estas curvas se acercan más a la perpendicular

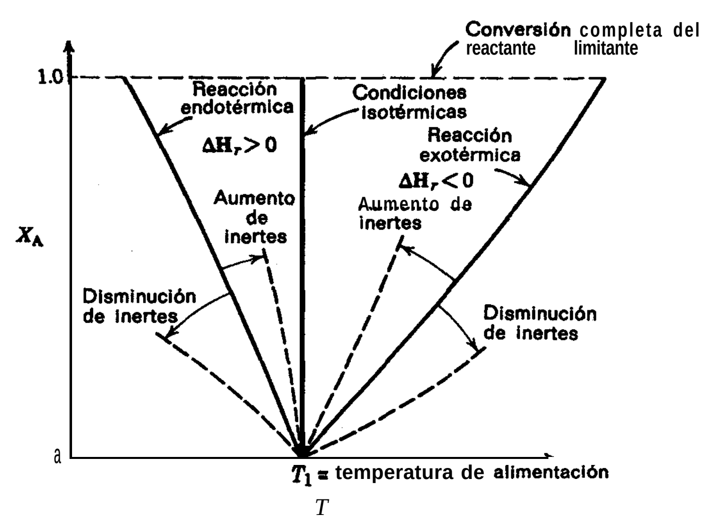


Fig. 8-8. Representación gráfica de la ecuación del balance de energía para funcionamiento adiabático. Las curvas son lineas de operación adiabática.

al eje de abscisas. Una línea perpendicular indica que la temperatura no varía durante la reacción, siendo este el caso especial de las reacciones isotérmicas estudiadas en los Capítulos 5-7.

El ***tamaño de reactor*** necesario para un fin determinado se calcula del modo siguiente: para flujo en pistón se tabulan los valores de la velocidad para distintos valores de X_A leídos sobre la línea de operación adiabática, se representa $1/(-r_A)$ frente a X_A, y se integra; para flujo en mezcla completa se utiliza simplemente la velocidad correspondiente a las condiciones existentes en el reactor. En la Fig. 8-9 se indica la manera de efectuar estos cálculos.

Obsérvese que este procedimiento resuelve simultáneamente las ecuaciones del balance de materia y del de energía que rigen el proceso. Desplazándonos a lo largo de la línea de operación adiabática se satisface el balance de energía; calculando las velocidades a lo largo de esta línea y evaluando V/F_{A0} se satisface el balance de materia.

El ***mejor método de operación en condiciones adiabáticas*** para un reactor de flujo en pistón se encuentra trasladando la línea de operación adiabática (variando la temperatura de entrada) de modo que la velocidad alcance el valor medio más elevado. Para las reacciones endotérmicas esto implica que se ha de partir del valor más alto permisible de la temperatura; para reacciones exotérmicas hemos de operar a ambos lados del lugar geométrico de velocidades máximas, como se indica

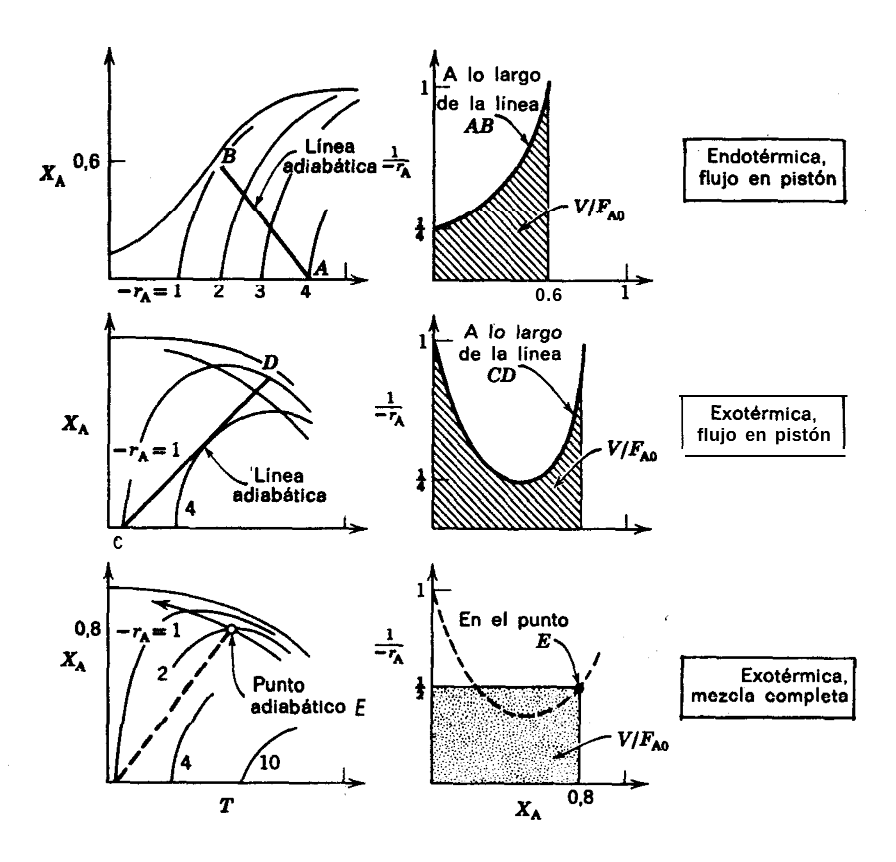


Fig. 6-9. Determinación del tamaño del reactor para funcionamiento adiabático con flujo en pistón y flujo en mezcla completa.

en la Fig. 8-10. Con unos cuantos ensayos se determina la temperatura óptima de entrada, que hace mínimo el valor de V/F_{A0}. Para el reactor de flujo en mezcla completa hemos de operar en el lugar geométrico de velocidades máximas, como se indica también en la Fig. 8-10.

El tipo óptimo de reactor, que hace mínimo V/F_{A0}, se determina directamente a partir de estas gráficas de X_A frente a T. Cuando la velocidad disminuye progresivamente con la conversión hemos de utilizar flujo en pistón. Este es el caso que se presenta en las reacciones endotérmicas (Fig. 8-9*a*) y se aproxima a las reacciones exotérmicas que se efectúan isotérmicamente. Para las reacciones exotérmicas que experimentan una gran elevación en la temperatura durante la reacción, la velocidad aumenta desde un valor bajo hasta un-valor máximo que corresponde a una

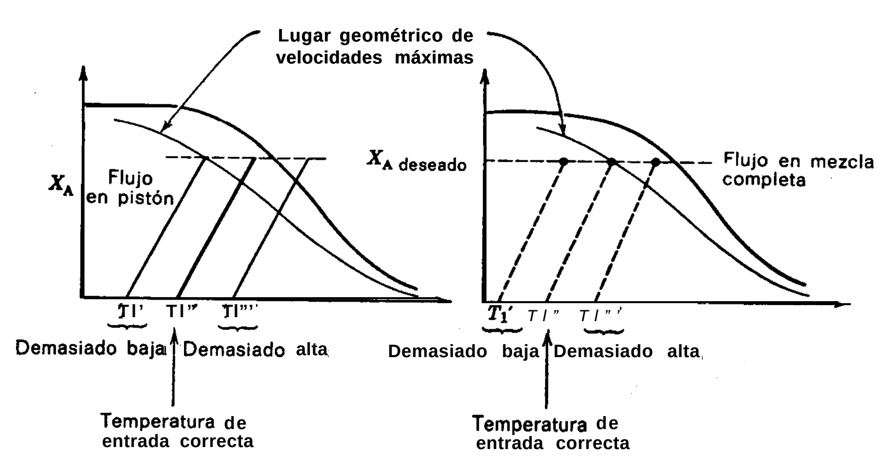


Fig. 8-10. Localización de la linea óptima de operación adiabética. Para el flujo en pistón se precisan algunos tanteos previos: para flujo en mezcla completa no son necesarios.

conversión intermedia X_A, y después desciende. Este comportamiento es característico de las reacciones autocatalíticas; por consiguiente son mejores los dispositivos con recirculación. En la Fig. 8-1 1 se representan dos casos, uno en el que es mejor el flujo en pistón, y otro en el que es mejor una gran recirculación 0 flujo en mezcla completa. La pendiente de la línea de operación C_p/— AH,, determinará en qué caso nos encontramos. Así:

1. para valores pequeños de C_p/— AH, (reactantes gaseosos puros) es mejor el flujo en mezcla completa.

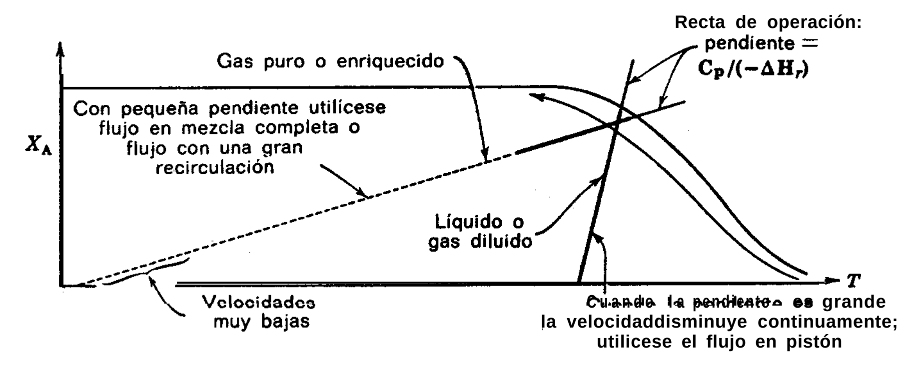


Fig. 8-11. Para las reacciones exotérmicas, cuando la elevación de temperatura es grande, es mejor el flujo en mezcla completa; el flujo en pistón es mejor cuando el comportamiento es aproximadamente isotérmico.

2. para valores elevados de $C_p/-\Delta H_r$ (un gas con muchos inertes o sistemas líquidos) es mejor el flujo en pistón.

Operaciones no adiabáticas

Para que la línea de operación adiabática de la Fig. 8-8 se acerque lo más posible a las condiciones ideales de la Fig. 8-6 será necesario suministrar o absorber deliberadamente calor del reactor. Por otra parte se han de tener en cuenta las pérdidas de calor a los alrededores. Veamos como estos modos de intercambio de calor modifican la forma de la línea de operación adiabática.

Con referencia a la Fig. 8-12, sea Q la. cantidad de calor ***suministrado*** a un reactor de mezcla completa, a un reactor de flujo en pistón o a una sección de un reactor de flujo en pistón, por mol de reactante A de entrada, incluyendo también en este calor las pérdidas a los alrededores. La ec. (8-20), el balance de energía aplicado a todo el sistema, se modifica para tener en cuenta este intercambio de calor, dando :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{C}_p''(T_2 - T_1)X_A + \mathbf{C}_p'(T_2 - T_1)(1 - X_A) + \Delta\mathbf{H}_{r1}X_A$$

que con la ec. (8-18) y después de efectuar operaciones, conduce a:

$$X_A = \frac{\mathbf{C}_p'\,\Delta T - \mathbf{Q}}{-\Delta\mathbf{H}_{r2}} = \left(\frac{\begin{array}{c}\text{calor neto que todavía se necesita}\\ \text{después que el calor transmitido eleva la}\\ \text{temperatura de la alimentación hasta } T_2\end{array}}{\text{calor desprendido por la reacción a } T_2}\right) \qquad (8\text{-}25)$$

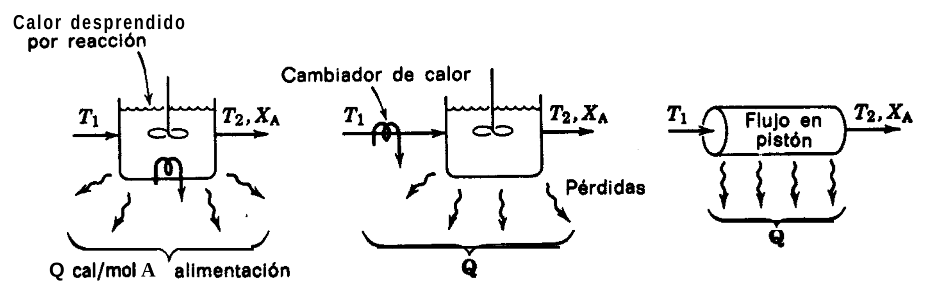


Fig. 8-12. Operaciones no adiabáticas, teniendo en cuenta las pérdidas de calor, el calor intercambiado deliberadamente y el desprendido por reacción.

y pára $\dot{C}_p'' = C_p'$, que es una aproximación que muchas veces es suficientemente exacta, resulta:

$$X_A = \frac{C_p\,\Delta T - Q}{-\Delta H_r} \tag{8-26}$$

Cuando el calor suministrado es proporcional a $\Delta T = T_2 - T_1$ la línea del balance de energía gira sobre T_1, como se indica en la Fig. 8-13. Otros modos de suministrar o absorber calor producen los correspondientes cambios en la línea del balance de energía.

Empleando esta línea de operación modificada, el procedimiento para calcular el tamaño del reactor y las condiciones óptimas de operación se deducen directamente a partir del estudio sobre las condiciones de operación adiabáticas.

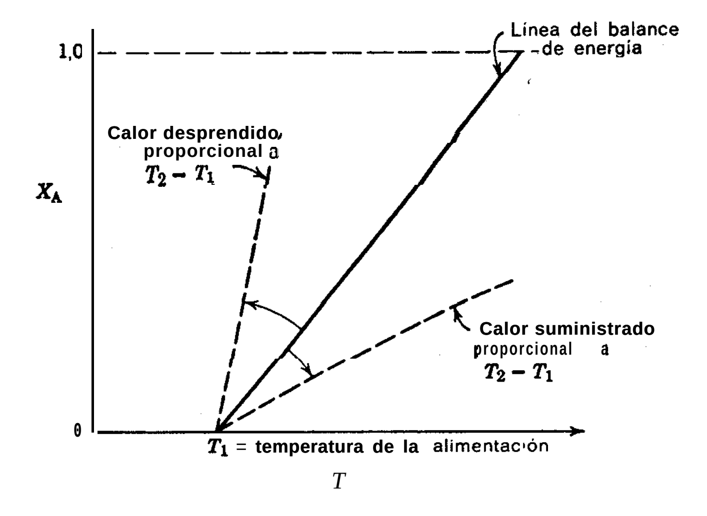


Fig. 8-13. Representación gráfica de la ecuación del balance de energía mostrando el giro de la linea adiabática producido por el intercambio de calor con los alrededores.

Consideraciones

Las condiciones de operación adiabáticas para una reacción exotérmica conducen a una elevación de la temperatura con la conversión. Sin embargo, la progresión deseada es una de temperatura descendente. Por consiguiente, para hacer

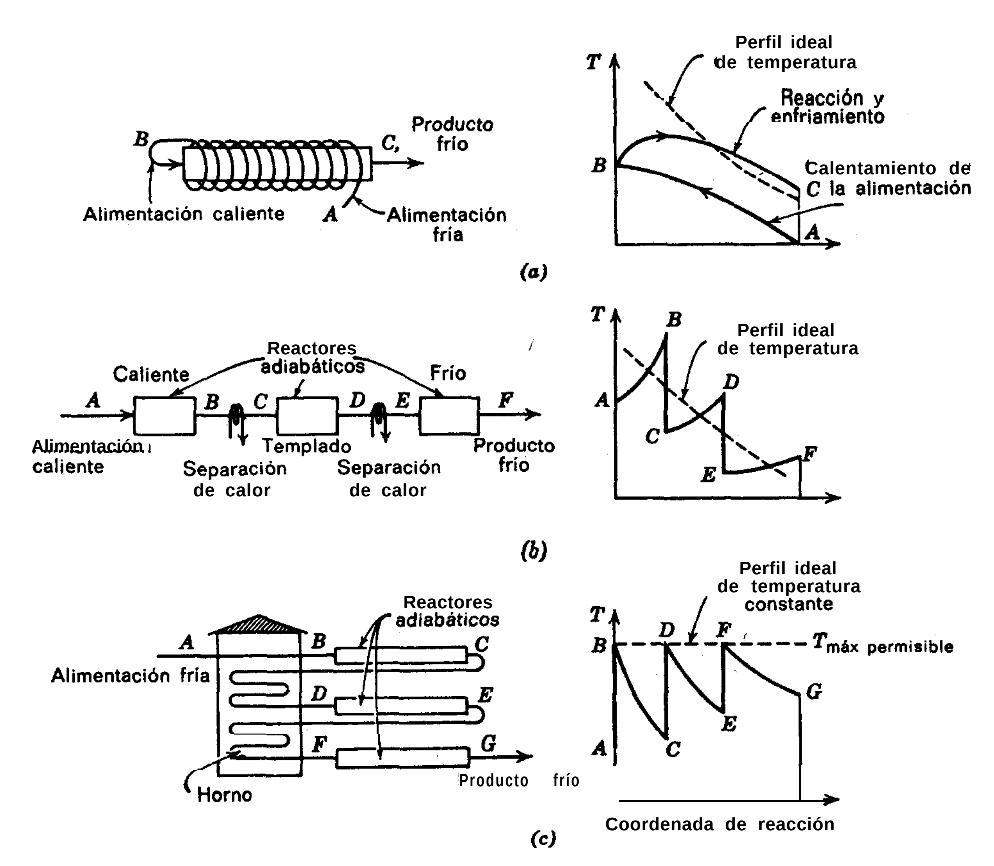


Fig. 8-14. Modos de aproximarnos al perfil ideal de temperatura por intercambio de calor: *(a)* y *(b)* reacción exotérmica; *(c)* reacción endotérmica.

que la linea de operación se aproxime a la ideal, puede ser necesario una separación de calor muy grande, y se pueden proponer muchos esquemas para lograr este objetivo. Como ejemplo podemos considerar el intercambio de calor con el fluido de entrada (véase la Fig. 8-14*a*) estudiado por Van Heerden (1953, 1958). Otra alternativa es operar en múltiples etapas adiabáticas con enfriamiento entre las etapas (véase la Fig. 8-14*b*). En general, se emplean múltiples etapas cuando no se puede efectuar el intercambio de calor necesario dentro del reactor, como ocurre normalmente en el caso de reacciones en fase gaseosa, debido a que sus características de intercambio de calor son relativamente desfavorables. Para las reacciones endotérmicas se suelen emplear múltiples etapas con recalentamiento entre etapas, para evitar que la temperatura descienda demasiado (véase la Figura 8-14*c*).

Como el principal empleo de estos métodos de operación en múltiples etapas, y otros muchos, se encuentra en las reacciones gaseosas catalizadas por sólidos, estudiaremos estas operaciones en el Capítulo 14. Para el estudio del diseño de reactores para reacciones homogéneas debido a su paralelismo con las catalíticas, remitimos al lector al Capítulo 14.

Estudio del problema especial de reacciones exotérmicas en reactores de mezcla completa

Para las reacciones exotérmicas con flujo en mezcla completa (0 próximo al flujo en mezcla completa), puede presentarse un caso interesante en el que más de una composición en el reactor puede satisfacer las ecuaciones que rigen el balance de materia y energía. Esto significa que no podemos conocer la conversión que se va a alcanzar. Estudiemos este problema.

En primer lugar consideremos un fluido reactante que entra con un caudal de alimentación dado (fijado τ o V/F_{A0}) a un reactor de mezcla completa. Para cada temperatura del reactor habrá una conversión determinada que satisface la ecuación del balance de materia, ec. (5-11). A temperatura baja la velocidad es baja, y por lo tanto su conversión es baja. A temperatura más alta la conversión aumenta y se aproxima a la del equilibrio. A temperatura todavía más alta se entra en la región de equilibrio descendente, y por 10 tanto la conversión también descenderá para un valor determinado de τ. En la Fig. 8-15 se representa este comportamiento para diferentes valores de τ. Ha de tenerse en cuenta que estas líneas no representan una línea de operación ni un camino de reacción. En realidad, cada punto de estas curvas representa una solución particular de las ecuaciones del balance de materia; por consiguiente, representan un punto o condición de operación para el reactor de mezcla completa.

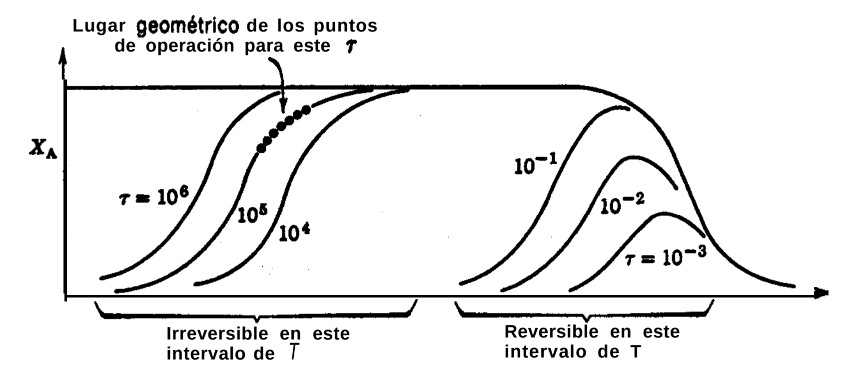
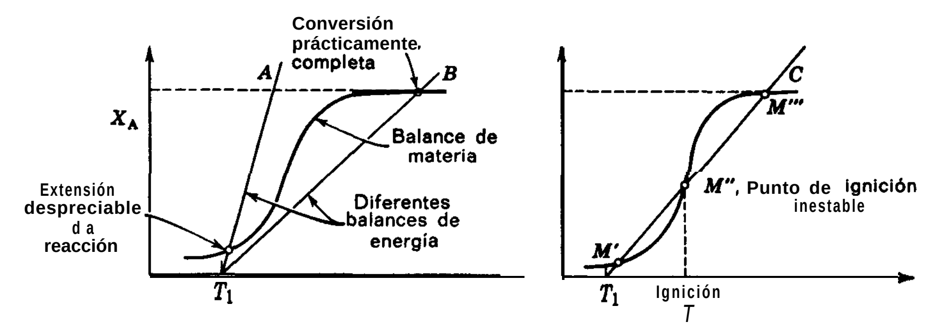


Fig. 8-15. Conversión en un reactor de mezcla completa en función de T y de τ; según la ecuación del balance de materias, Ec. 5-11.



Flg. 6-16. Tres tipos de soluciones para los balances de materias y energía en las reacciones exotérmicas irreversibles.

Ahora bien, para una temperatura de alimentación dada T_1, las condiciones dentro del reactor se obtienen por la intersección de la línea del balance de energía con la línea del balance de materia en forma de S, para el valor del τ de operación.

Para ***reacciones irreversibles*** pueden presentarse los tres casos que se indican en la Fig. 8-16. Primero, la línea del balance de energía T_1A representa el caso en que el calor desprendido por la reacción es insuficiente para elevar la temperatura hasta un nivel bastante alto para que la reacción se automantenga, por lo tanto, la conversión es despreciable. En el otro caso extremo, representado por la línea T_1B, cuando el calor desprendido ***por*** la reacción es más que el necesario, el fluido se calentará y la conversión será prácticamente completa. Finalmente, la línea T_1C representa un caso intermedio con tres soluciones para las ecuaciones de los balances de materia y energía: puntos M', M'' y M'''. Sin embargo, el punto M'' *es* un estado inestable porque con un pequeño aumento de la temperatura el calor producido (con la curva del balance de materia ascendiendo rápidamente) es mucho mayor que el calor consumido por la mezcla reaccionante (curva del balance de energía); el exceso de calor producido hará que la temperatura se eleve hasta que se alcance el punto M'''. Por un razonamiento similar, si la temperatura desciende ligeramente por debajo de M'' continuará descendiendo hasta que se alcance el punto M'. Consideremos el punto M'' como el punto de ignición. Si la mezcla puede elevarse por encima de esta temperatura la reacción será automantenida.

Para las ***reacciones exotérmicas reversibles*** se presentan los tres mismos casos, que se indican en la Fig. 8-17. Sin embargo, puede observarse que, en este caso, hay una temperatura óptima de operación en que la conversión es máxima para un valor de τ dado. Por encima o por debajo de esta temperatura disminuye la conversión; por consiguiente, es esencial un control adecuado del calor a separar para el funcionamiento satisfactorio del reactor.

El tipo de comportamiento que acabamos de considerar se presenta en los sistemas para los que la pendiente de la línea del balance de energía $C_p/-\Delta H_r$

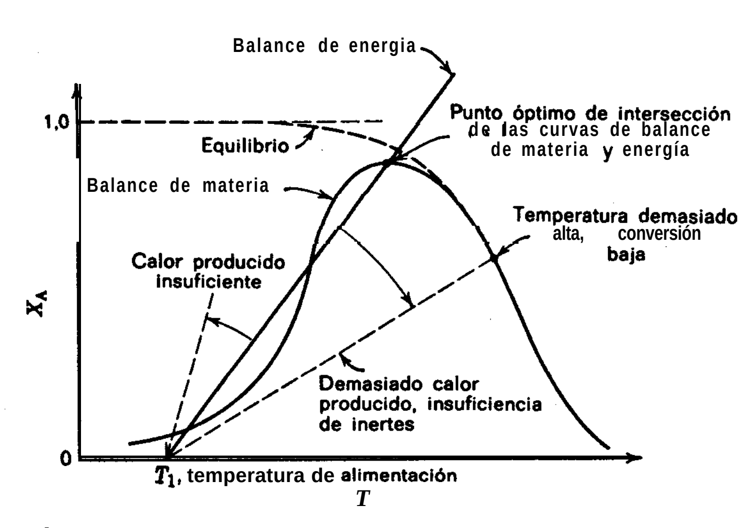


Fig. 8-17. Solución de los balances de materia y energía para reacciones reversibles exotérmicas.

es pequeña; por consiguiente, cuando hay una gran liberación de calor y se emplean reactantes puros nos alejamos de las condiciones de operación isotérmicas. Van Heerden (1953, 1958) estudió este tipo de sistemas reaccionantes. Por otra parte, aunque el problema es mucho más complejo, la llama de un gas ilustra muy bien las múltiples soluciones indicadas aquí: el estado no reaccionante, el reaccionante. y el punto de ignición.

Para las reacciones autoinducidas, tales como éstas, es particularmente importante la dinámica del reactor, la estabilidad, y el procedimiento de iniciación. Por ejemplo, un pequeño cambio en el caudal de la alimentación (valor de τ), composición o temperatura de la alimentación, o en la intensidad de intercambio de calor, pueden originar que la salida del reactor pase bruscamente de un punto de operación a otro.

Ejemplo 8-2. Construcción de la **gráfica velocidad-conversión-temperatura** a partir de los datos **cinéticos**

Con el sistema del ejemplo 8-1 y partiendo de una disolución exenta del producto R, las experiencias cinéticas en un reactor discontinuo dan 58.1 % de conversibn en 1 minuto a 65 °C y 60 % de conversibn en 10 minutos a 25 °C. Suponiendo que la reacción se ajusta a una cinética reversible de primer orden, calcúlese la expresión cinética de esta reacción y constrúyase la gráfica conversión-temperatura, con la velocidad de reacción como parámetro.

Solución

Integración de la ecuación de diseño. Para una reacción reversible de primer orden. la ecuación de diseño para un reactor discontinuo es:

$$t = C_{A0}\int \frac{dX_A}{-r_A} = C_{A0}\int \frac{dX_A}{k_1C_A - k_2C_R} = \frac{1}{k_1}\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A/X_{Ae}}$$

De acuerdo con la ec. (3-54) esta integral da:

$$\frac{k_1 t}{X_{Ae}} = -\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) \tag{i}$$

Cálculo del coeficiente cinético para la reacción directa. A partir de la experiencia discontinua a 65 "C, teniendo en cuenta que del ejemplo 8-1 X_{Ae} = 0,89, con la ec. (i) calculamos:

$$\frac{k_1(1 \text{ min})}{0,89} = -\ln\left(1 - \frac{0,581}{0,89}\right)$$

o bien

$$k_{1,333} = 0,942 \text{ min}^{-1} \tag{ii}$$

Análogamente, para la experiencia discontinua a 25 °C encontramos:

$$k_{1,298} = 0,0909 \text{ min}^{-1} \tag{iii}$$

Suponiendo que la variación con la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius, la relación entre los coeficientes cinéticos para la reacción directa a estas dos temperaturas, da:

$$\frac{k_{1,298}}{k_{1,330}} = \frac{0,0909}{0,942} = \frac{k_{10}e^{-E_1/R(298)}}{k_{10}e^{-E_1/R(338)}}$$

a partir de la cual se calcula la energía de activación para la reacción directa, dando:

$$E_1 = 11600 \text{ cal/mol}$$

Por consiguiente, el coeficiente cinético para la reacción directa es:

$$k_1 = 3 \times 10^7 e^{-(11\,600 \text{cal/mol})/RT} = e^{17,2 - 11\,600/RT}, \text{ min}^{-1}$$

Teniendo en cuenta que $k_1/k_2 = K$, y que en el ejemplo 8-1 se han calculado los valores de K, podemos calcular k_2.

Resumen: Para la reacción reversible de los ejemplos 8-1 y 8-2, tenemos:

$$A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} R; \qquad K = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}}; \qquad -r_A = r_R = k_1 C_A - k_2 C_R$$

Equilibrio: $K = e^{16\,000/RT - 24.7}$

Coeficientes cinéticos: $k_1 = e^{17,2 - 11\,600/RT}$, min^{-1}

$k_2 = e^{41,9 - 29\,600/RT}$, min^{-1}

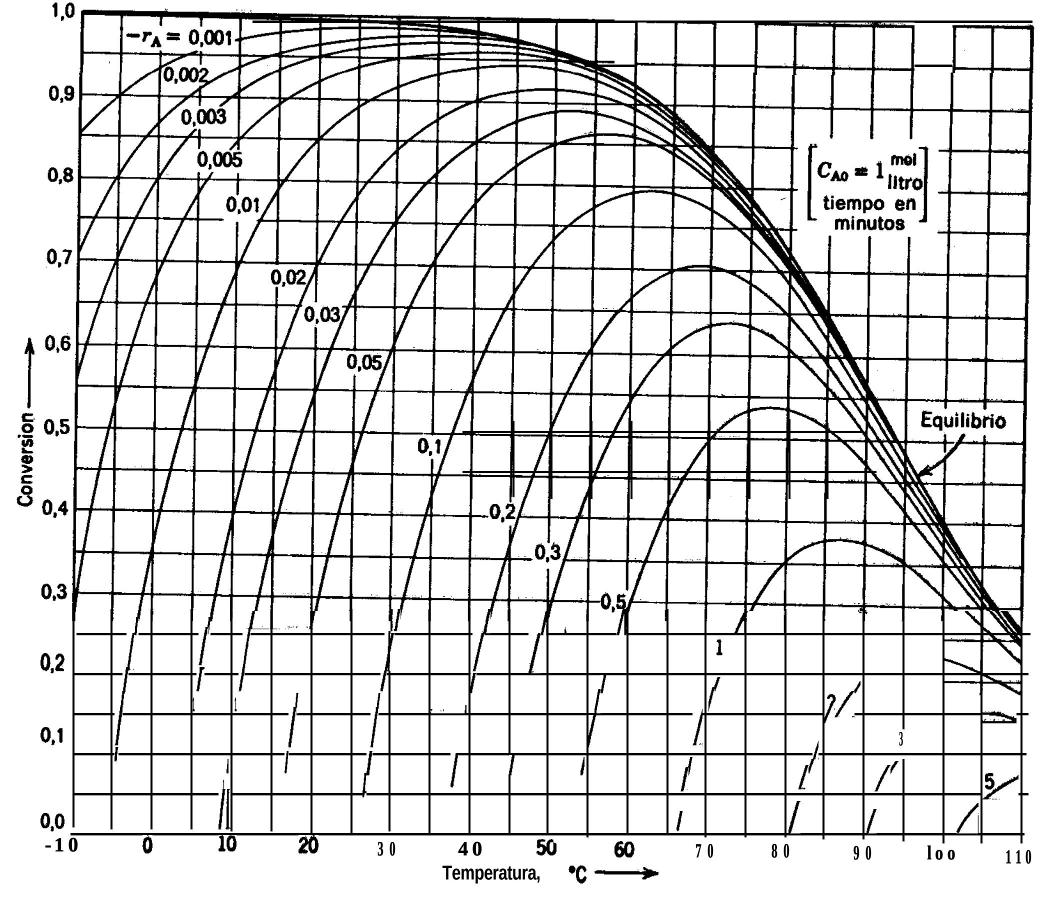

$-r_A = 0{,}001$
0,002
0,003
0,005
0,01
0,02
0,03
0,05
0,1
0,2
0,3
0,5
1
2
3
5
$\left[C_{A0} = 1 \frac{mol}{litro}\right]$ tiempo en minutos
Equilibrio
Conversion
Temperatura, °C
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
-10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110

Figura 8-E2

A partir de estos valores puede construirse la gráfica de X_A frente a T para cualquier valor de C_{A0}. Estos cálculos se hacen rápidamente empleando un ordenador electrónico. La Fig. 8-E2 corresponde a esta representación, construida para C_{A0} = 1 mol/litro y C_{R0} = 0.

Como estamos considerando reacciones de primer orden esta representación puede utilizarse para cualquier valor de C_{A0} recalculando los valores de las curvas cinéticas; así, para C_{A0} = 10 moles/litro simplemente se multiplican todos los valores de esta gráfica por 10.

Ejemplo 8-3. Diseño para la progresión de temperatura óptima

Empleando la progresión de temperatura óptima en un reactor de flujo en pistón para la reacción de los ejemplos anteriores:

a) Calcúlese el tiempo espacial necesario para alcanzar la conversión del 80 % de una alimentación en la que $C_{A0} = 1$ mol/litro.

b) Represéntese el perfil de temperatura y de conversión a lo largo del reactor.

Considérese que la temperatura máxima de operación permisible es de 95 °C.

Solución

a) Tiempo espacial mínimo. Sobre la gráfica conversión-temperatura (Fig. 8-E2) se traza la curva que corresponde al lugar geométrico de las velocidades máximas. Teniendo en cuenta la limitación de temperatura máxima se traza el camino óptimo para este sistema (línea *ABCDE* en la Fig. 8-E3*a*) y se integra gráficamente a lo largo de este camino, para obtener:

$$\tau_{\text{ópt}} = C_{A0}\int_0^{0.8} \frac{dX_A}{(-r_A)_{\text{camino óptimo, } ABCDE}}$$

A partir de la Fig. 8-E3*b* se determina el valor de esta integral, resultando:

$$\tau = 1{,}62 \text{ min} = 97 \text{ s}$$

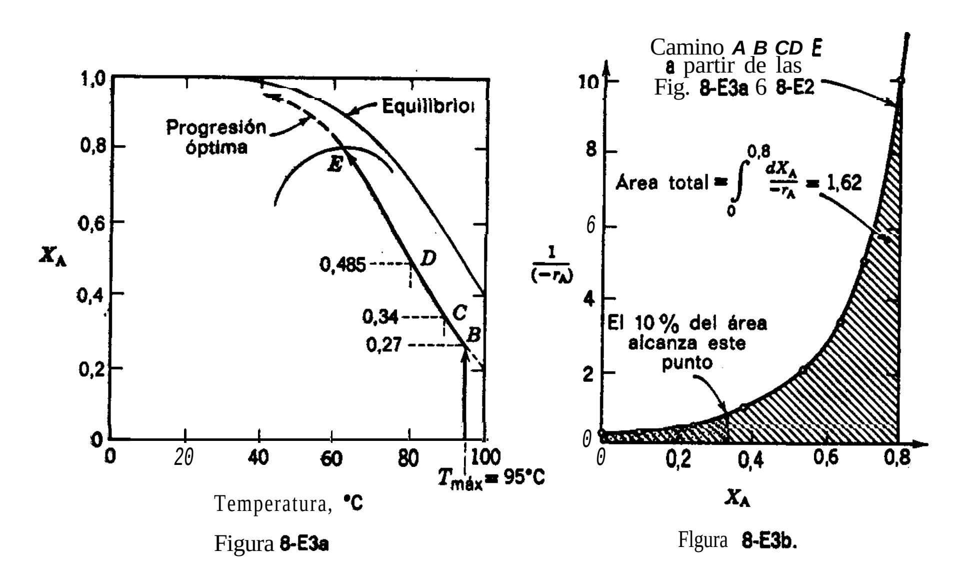


Figura 8-E3a

Figura 8-E3b.

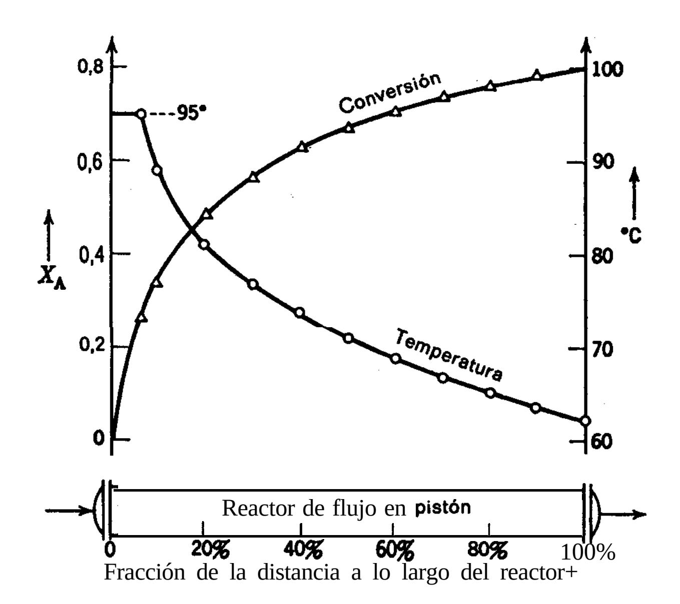


Figura 8-E3c

b) ***Perfiles de T y X_A a lo largo del reactor.*** Dividimos la longitud total del reactor en tramos del 10 %, tomando para cada tramo el 10 % del área bajo la curva de la Fig. 8-E3*b*. Este procedimiento da X_A = 0,34 para el primer tramo del 10 %, X_A = 0,485 para el tramo del 20 %, etc. Las temperaturas correspondientes resultan 362 °K para X_A = 0,34 (punto C), 354 °K para X_A = 0,485 (punto *D*), etc.

Observamos también que la temperatura de partida es 95 “C, y para X_A = 0,27 (punto *B*) empieza a descender. Midiendo las áreas de la Fig. 8-E3*b* vemos que este descenso se presenta después que el fluido ha recorrido el 7 % de la longitud total del reactor.

De este modo se determinan los perfiles de temperatura y conversión, cuyos resultados se indican en la Fig. 8-E3*c*.

Ejemplo 8-4. **Diseño** de un reactor de mezcla completa

La disolución acuosa concentrada de A de los ejemplos anteriores ($C_{A0} = 4$ mol/l, $F_{A0} = 1000$ mol/min, $C_p = C_{pH_2O}$) se ha de convertir hasta un 80% en un reactor de mezcla completa.

a) Calcúlese el tamafio del reactor necesario.

b) Indiquense las necesidades de intercambio de calor si la alimentación entra a 25 °C y el producto ha de salir a esa temperatura.

c) Compárese el tamafio de este reactor con el tamafio mínimo que se obtendría si se utilizase la progresión de temperatura óptima.

Solución

a) Volumen ***del reactor.*** Para $C_{A0} = 4$ mol/l podemos utilizar la gráfica de X_A frente a T (Fig. 8-E2) multiplicando por 4 todos los valores de velocidad de esta gráfica,

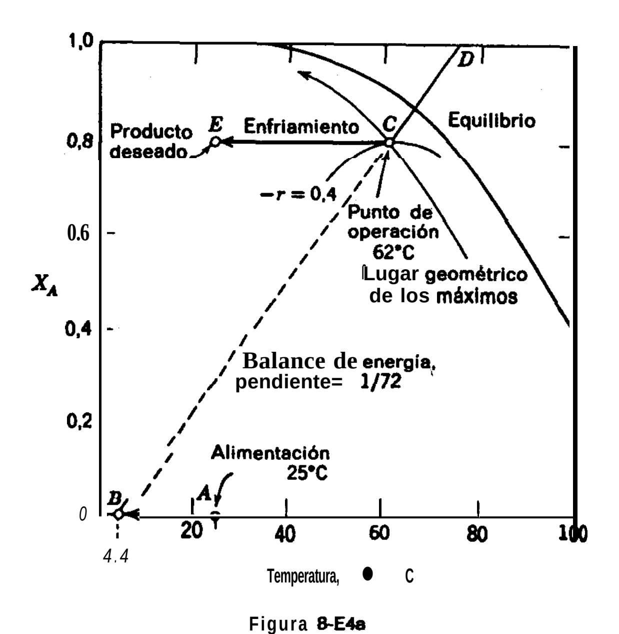


Figura 8-E4a

De acuerdo con la Fig. 8-10 el punto de operación para flujo en mezcla completa estará situado en la curva correspondiente al lugar geométrico de las velocidades máximas para la linea de conversión del 80 % (punto C de la Fig. 8-E4*a*). En este punto la velocidad de reacción vale:

$$-r_A = 0,4 \text{ mol A convertido/min} \cdot 1$$

A partir de la ecuación de diseño para reactores de mezcla completa, ec. (5-11), el volumen necesario es:

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} = \frac{(1000 \text{ mol/min})(0,80)}{0,4 \text{ mol/min} \cdot 1} = 2000 \text{ l}$$

b) *Intercambio de calor.* La pendiente de la linea del balance de energía es:

$$\text{pendiente} = \frac{C_p}{-\Delta H_r} = \frac{(1000 \text{ cal/4 mol A} \cdot °\text{K})}{(18000 \text{ cal/mol A})} = \frac{1}{72}$$

Trazando esta linea por el punto C (recta BCD) vemos que la alimentación ha de enfriarse 20 °C (desde el punto *A* hasta el punto *B*) antes de que entre y reaccione adiabáticamente. Observamos

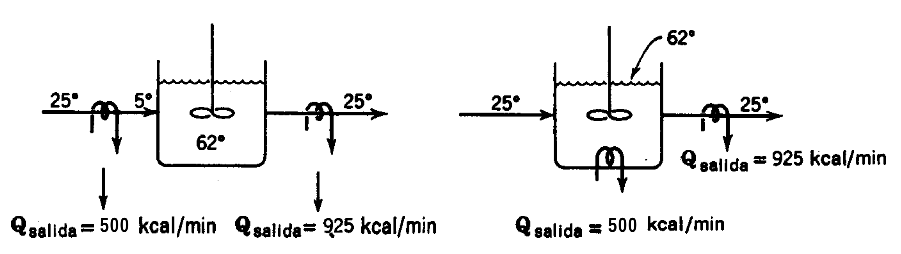


Figura 8-E4b.

también que el producto ha de enfriarse 37 °C (desde el punto C hasta el punto *E*). Por lo tanto, el calor intercambiado es:

Refrigerador antes de entrar: $Q_{AB} = (250 \text{ cal/mol A} \cdot {}^\circ\text{K})(20^\circ\text{K}) = 5000$ cal/mol A de alimentación
$= (5000 \text{ cal/mol A})(1000 \text{ mol A/min}) = 5\,000\,000 \text{ cal/min}$

Refrigeración después de salir: $Q_{CE} = (250)(37) = 9250$ cal/mol A de alimentación
$= (9250)(1000) = 9\,250\,000 \text{ cal/min}$,

En la Fig. 8-E4*b* se muestran dos maneras de situar los refrigerantes.

c) Comparación con el volumen mínimo. Para el perfil óptimo de temperatura, $C_{A0} = 1$ mol/litro, en el ejemplo 8-3 teníamos:

$$\tau = C_{A0} \int_0^{0,8} \frac{dX_A}{-r_A} = 1,62 \text{ min}$$

En este caso tanto C_{A0} como $-r_A$ están multiplicados por 4, por lo tanto τ no varía y el camino óptimo y la progresión de temperatura tampoco varian. Por consiguiente, tenemos:

$$V = \frac{\tau F_{A0}}{C_{A0}} = \frac{(1,62 \text{ min})(1000 \text{ mol/min})}{4 \text{ mol/l}} = 405 \text{ l}$$

Comparando este resultado con el del apartado *a)* vemos que cl reactor de mezcla completa tiene un tamaño cinco veces superior al mínimo.

Ejemplo 8-5. Diseño de un reactor de flujo en pistón

Calcúlese el tamaño del reactor adiabático de flujo en pistón para que reaccione la alimentación del ejemplo 84 hasta la conversión del 80 %.

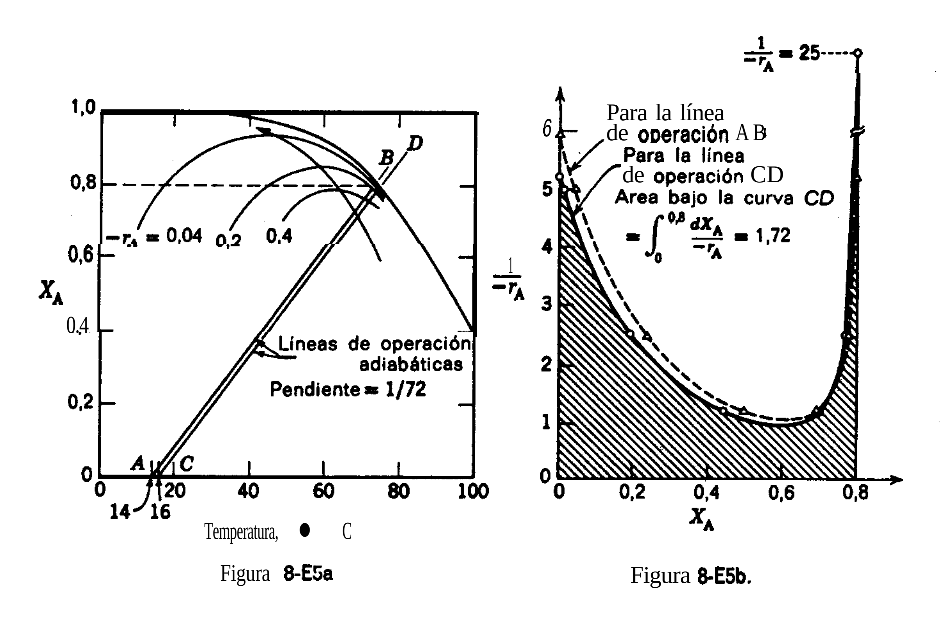


Figura 8-E5a

Figura 8-E5b.

Solución. Siguiendo el procedimiento de la Fig. 8-10 trazamos líneas de operación (véase la Fig. 8-E5*a*) de pendiente 1/72 (a partir del ejemplo 84) evaluando para cada una la integral:

$$\int_0^{0,8} \frac{dX_A}{-r_A}$$

y calculamos el valor mínimo. En las Figs. 8-E5*a* y 8-E5*b* se muestra este procedimiento para las lineas *AB* y *CD*. A la línea *CD* le corresponde el área más pequeña, próxima al mínimo, y por consiguiente es la línea de operación adiabática buscada. Por lo tanto:

$$V = F_{A0}\int_0^{0,8} \frac{dX_A}{-r_A} = F_{A0}(\text{Área bajo la curva } CD)$$

$$= (1000\ \text{mol/min})(1,72\ \text{l}\cdot\text{min/mol})$$

$$= 1720\ \text{l}$$

Este volumen es algo más pequeño que el del reactor de mezcla completa (ejemplo 8-4), pero es todavia 4 veces mayor que el mínimo.

Con respecto a las temperaturas, la Fig. 8-E5*a* muestra que la alimentación primero debe enfriarse hasta 16 “C, pasar después a través del reactor adiabático. y salir a 73,6 °C con una conversión del 80 %.

REACCIONES MÚLTIPLES

Como se ha indicado en la introducción al capítulo 7, en las reacciones múltiples, tanto el tamaño del reactor como la distribución del producto vienen influenciadas por las condiciones del proceso. Como los problemas relativos al tamaño del reactor no difieren, en principio, de los estudiados para las reacciones simples y son, de ordinario, menos importantes que los relacionados con la obtención del producto deseado, vamos a estudiar este último problema. Por consiguiente. veamos cómo en un reactor con un tiempo espacial determinado, influye la temperatura sobre la distribución favorable del producto y sobre la producción máxima del producto deseado.

En este estudio prescindiremos del efecto de la concentración suponiendo que todas las reacciones son del mismo orden; este efecto se estudió ya en el Capítulo 7.

Variación de la distribución del producto con la temperatura

En las reacciones múltiples si los coeficientes cinéticos de dos etapas son k_1 y k_2, la relación entre las velocidades de estas etapas viene dada por:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_{10}e^{-E_1/RT}}{k_{20}e^{-E_2/RT}} = \frac{k_{10}}{k_{20}} e^{(E_2-E_1)/RT} \propto e^{(E_2-E_1)/RT} \tag{8-27}$$

El valor de esta relación varía con la temperatura, según que E_1 sea mayor o menor que E_2, es decir:

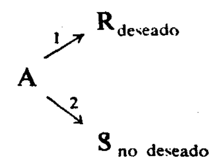
$$\text{cuando } T \text{ aumenta} \begin{cases} k_1/k_2 \text{ aumenta si } E_1 > E_2 \\ k_1/k_2 \text{ disminuye si } E_1 < E_2 \end{cases}$$

Por consiguiente, entre las dos reacciones, la que tenga energía de activación más alta es la más sensible a la temperatura. De acuerdo con esto podemos establecer la siguiente regla general que nos da el efecto de la temperatura sobre la relación de velocidades de las reacciones consideradas:

Una temperatura elevada favorece la reacción de mayor energía de activación, y una temperatura baja favorece la reacción de menor energía de activación.

Vamos a aplicar esta regla a distintos tipos de reacciones múltiples, para calcular la temperatura de operación adecuada.

Para ***reacciones en paralelo***



se ha de favorecer la etapa 1 y entorpecer la 2, para que k_1/k_2 se haga lo mayor posible. Por consiguiente, a partir de la regla anterior:

$$\left.\begin{array}{l}\text{si } E_1 > E_2 \text{ emplear } T \text{ alta} \\ \text{si } E_1 < E_2 \text{ emplear } T \text{ baja}\end{array}\right\} \tag{8-28}$$

Para ***reacciones en serie***

$$A \xrightarrow{1} \underset{\text{deseado}}{R} \xrightarrow{2} S \tag{8-29a}$$

se favorece la producción de R si se aumenta k_1/k_2. Por consiguiente:

$$\left.\begin{array}{l}\text{si } E_1 > E_2 \text{ emplear } T \text{ alta} \\ \text{si } E_1 < E_2 \text{ emplear } T \text{ baja}\end{array}\right\} \tag{8-29b}$$

Para las reacciones generales en serie-paralelo hemos de considerar dos nuevos aspectos. Primero, para ***etapas ramificarlas, si*** unas razones aconsejan emplear temperatura alta y otras temperatura baja, es mejor utilizar una temperatura intermedia ya que dará la distribución más favorable del producto. Como ejemplo consideremos las reacciones:

$$A \begin{array}{l} \overset{1}{\nearrow} R_{\text{deseado}} \\ \xrightarrow{2} S \\ \underset{3}{\searrow} T \end{array} \qquad \text{siendo } E_1 > E_2,\ E_1 < E_3 \tag{8-30a}$$

Como $E_1 > E_2$ es conveniente emplear una temperatura alta, y *como* $E_1 < E_3$ *es* conveniente emplear una temperatura baja, y puede demostrarse que la distribución más favorable del producto se obtiene cuando la temperatura satisface la condición siguiente:

$$\frac{1}{T} = \frac{R}{E_3 - E_2} \ln \left[\frac{E_3 - E_1}{E_1 - E_2} \frac{k_{30}}{k_{20}}\right] \tag{8-306}$$

Segundo, para *etapas* en serie, si en una primera etapa es conveniente emplear una temperatura alta y para una etapa posterior es conveniente emplear una temperatura baja, deberemos emplear una progresión decreciente de temperatura. Se mantienen argumentos análogos para otras progresiones. Como ejemplo consideremos la reacción :

$$\begin{array}{ccccccc} A & \xrightarrow{1} & R & \xrightarrow{3} & S & \xrightarrow{5} & T_{\text{deseado}} \\ & \searrow^{2} & & \searrow^{4} & & \searrow^{6} & \\ & & U & & V & & W \end{array} \tag{8-31}$$

siendo :

$$\begin{array}{ccc} E_1 > E_2 & E_4 < E_3 & E_5 > E_6 \\ (T \text{ alta}) & (T \text{ baja}) & (T \text{ alta}) \end{array}$$

Teniendo en cuenta que en primer lugar se efectúan las etapas 1 y 2, después la 3 y 4, y finalmente la 5 y 6 (por supuesto con cierta superposición) observamos que la mejor secuencia será partir de una temperatura alta, hacer que disminuya hasta un mínimo cuando la cantidad de R formada es alta, y hacer que aumente cuando la cantidad de S formada es apreciable.

En la Tabla 8-1 se indican los niveles de temperatura y progresión más favorables para distintos esquemas generales de reacciones. Estos resultados se deducen directamente a partir de los argumentos anteriores y se pueden extender directamente a otros esquemas. En los problemas del final de este capítulo se consideran algunos aspectos cuantitativos sobre $T_{\text{ópt}}$ así como algunas posibles extensiones.

Variación del tamaño del recipiente (o τ) con la temperatura para obtener la máxima producción

La velocidad máxima de producción requiere tanto que la distribución de los productos sea favorable como que las conversiones sean altas. Si las energías de activación son **tales** que se obtiene una distribución favorable del producto a temperatura alta, hemos de utilizar la temperatura más alta permisible, ya que entonces las velocidades de reacción son altas y el tamaño del reactor necesario es pequeño.

Si las energías de activación de las distintas etapas de reacción **son iguales,** la distribución del producto no está afectada por la temperatura, sin embargo, aun así hemos de operar a la temperatura más alta permisible ya que con ello se hace mínimo τ o **máxima** la producción.

El único problema se presenta cuando la distribución favorable de los productos corresponde a una temperatura baja, a la cual se forma muy poco producto o ninguno. En este caso, es preferible emplear una temperatura intermedia ya que aunque la distribución del producto es menos favorable, puede quedar más que compensado por el aumento de la velocidad y de la conversión. El nivel de temperatura y progresión que hemos de utilizar para cualquier tiempo espacial τ deter-

Tabla 8-1 Temperatura de operación para una distribución favorable del producto

$$\begin{array}{l} A \xrightarrow{1} R_{\text{deseado}} \xrightarrow{3} S \\ \quad \searrow^{2} \\ \qquad T \end{array} \qquad (8\text{-}32)$$

(*a*) Si $E_1 > E_2$ y E_3 emplear T alta
(*b*) Si $E_1 > E_2$ (*T alta*), $E_1 < E_3$(T baja) emplear T descendente
(c) Si $E_1 < E_2$ y E_3 emplear T baja
(*d*) Si $E_1 < E_2$(T baja), $E_1 > E_3$(T alta) emplear T ascendente

$$\begin{array}{l} A \xrightarrow{1} R_{\text{deseado}} \xrightarrow{2} S \\ \qquad\qquad\quad \searrow^{3} \\ \qquad\qquad\qquad T \end{array} \qquad (8\text{-}33)$$

(*a*) Si $E_1 > E_2$ y E_3 emplear T alta
(*b*) Si $E_1 > E_2$ (T alta), $E_1 < E_3$(T baja) emplear T intermedia
(*c*) Si $E_1 < E_2$ Y E_3 emplear T baja
(*d*) *Si* $E_1 < E_2$(*T baja*), $E_1 > E_3$(*T alta*) emplear T intermedia

$$\begin{array}{l} A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{3} S_{\text{deseado}} \\ \quad \searrow^{2} \\ \qquad T \end{array} \qquad (8\text{-}34)$$

(*a*) Si $E_1 > E_2$ emplear *T alta*
(*b*) *Si* $E_1 < E_2$ *emplear* T baja

$$\begin{array}{l} A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S_{\text{deseado}} \\ \qquad\quad \searrow^{3} \\ \qquad\qquad T \end{array} \qquad (8\text{-}35)$$

(*a*) Si $E_2 > E_3$ emplear *T alta*
(*b*) Si $E_2 < E_3$ emplear T baja

$$\begin{array}{l} A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{3} S_{\text{deseado}} \\ \quad \searrow^{2} \qquad \searrow^{4} \\ \qquad T \qquad\quad U \end{array} \qquad (8\text{-}36)$$

(*a*) Si $E_1 > E_2$, $E_3 > E_4$ emplear *T alta*
(*b*) Si $E_1 > E_2$(T alta), $E_3 < E_4$(T baja) emplear T descendente
(*c*) Si $E_1 < E_2$, $E_3 < E_4$ emplear T baja
(*d*) Si $E_1 < E_2$(T baja), $E_3 > E_4$(*T alta*) emplear T ascendente

Nota: Véase Denbigh (1958) que ha estudiado esta reacción.

minado puede calcularse por procedimientos analíticos o experimentales. Este es el problema que vamos a tratar.

Consideremos los siguientes casos, para *reacciones en paralelo*

$$A \begin{array}{l} \xrightarrow{1} R_{\text{deseado}} \\ \xrightarrow{2} S \end{array} \qquad \text{siendo } E_1 < E_2 \tag{8-37a}$$

a) Si es indiferente el valor de τ hemos de utilizar la temperatura más baja posible con un tiempo espacial muy grande.

b) Para un valor de τ determinado, la producción máxima de R, en un reactor de mezcla completa, corresponde a la temperatura dada por:

$$T = \frac{E_2}{R} \Big/ \ln\left[k_{20}\tau\left(\frac{E_2}{E_1} - 1\right)\right] \tag{8-373}$$

Obsérvese que la temperatura óptima depende tanto de la cinética de las reacciones como de τ.

c) Si se puede utilizar una progresión de temperatura, por ejemplo en un reactor de flujo en pistón, entonces para un valor de τ determinado una progresión de temperatura creciente es mejor aún que la óptima isotérmica.

d) En todos los casos, los valores de T y τ que han de utilizarse se encuentran por un balance económico entre los dos factores: el aumento de producción frente al aumento del tamaño del reactor.

Para las *reacciones en serie*

$$A \xrightarrow{1} R_{\text{deseado}} \xrightarrow{2} S \qquad \text{siendo } E_1 < E_2 \tag{8-38}$$

a) Si es indiferente el valor de τ hemos de emplear la temperatura más baja posible con el valor adecuado de τ para alcanzar $C_{R,\,máx}$.

b) Para un valor de τ determinado y operación isotérmica hay una temperatura óptima que da $C_{R,\,máx}$. Esta temperatura se calcula a partir de la ec. (3-51) para flujo en pistón.

c) Si se puede utilizar una progresión de temperatura en un reactor de flujo en pistón, entonces una progresión de temperatura creciente es aún mejor que la óptima isotérmica. En la Fig. 8-18 se muestran estas progresiones de temperatura para el caso en que se especifiquen las temperaturas máxima y mínima permisibles. Obsérvese que esta progresión es inversa de la correspondiente a las reacciones en paralelo arriba estudiadas.

d) En todos los casos la temperatura óptima de operación, se calcula por un balance entre el aumento del costo del reactor para temperaturas más bajas de

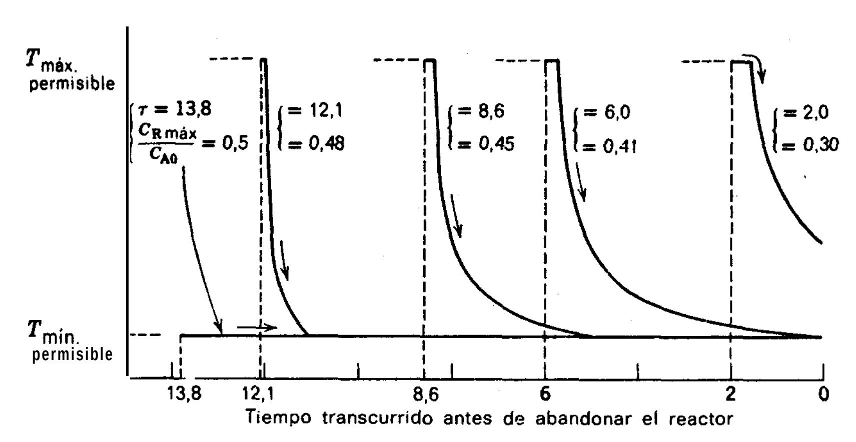


Fig. 8-18. Perfil de temperatura óptimo en un reactor de flujo en pistón, para varios tamaños de reactor para las reacciones elementales.

$$A \longrightarrow R \longrightarrow S, \qquad \varepsilon_A = 0, \qquad E_1 < E_2$$

Adaptado de Aris (1960).

operación y el aumento de los beneficios obtenidos al aumentar el rendimiento del producto.

Aris (1960) estudió distintos aspectos de este problema. Nosotros también hemos indicado que si se desea el producto intermedio el flujo en pistón es siempre el más adecuado de los modelos de contacto. Naturalmente que si el producto final S es el deseado siempre hemos de utilizar una temperatura alta ya que aumenta tanto a k_1 como a k_2.

Este tipo de razonamiento para estos dos tipos de reacciones puede extenderse a otros esquemas de reacciones múltiples.

Observaciones

Este estudio sobre reacciones múltiples, muestra que el valor relativo de las energías de activación nos da la temperatura o progresión de temperaturas que resultan más favorable, del mismo modo que en el capítulo 7 se puso de manifiesto que la concentración o progresión de concentraciones nos indicaba cuál era el mejor modo de mezcla. Aunque la característica general de temperatura baja, alta, decreciente o creciente se puede determinar normalmente sin gran dificultad, el cálculo del perfil óptimo suele ser difícil y exige conocimientos matemáticos más profundos.

En el terreno experimental generalmente nos encontramos con el caso inverso al que acabamos de estudiar, ya que encontramos la distribución del producto a

partir de los datos experimentales, y con ellos pretendemos determinar la **estequiometría,** la cinética y las condiciones de operación más favorables. Las generalizaciones de este capitulo han de ayudarnos en nuestra investigación inductiva.

Por último, cuando las reacciones son de distinto orden y con distintas energías de activación hemos de combinar los métodos de los Capítulos 7 y 8. Jackson *et* al (1971) estudiaron un sistema particular de este tipo, y encontraron que el control óptimo requería solamente controlar uno de los dos factores: la temperatura o la concentración. El factor controlante depende de que la variación de la distribución del producto sea más sensible a la temperatura o a la concentración. Sería interesante saber si se pueden generalizar estas conclusiones.

BIBLIOGRAFÍA

Aris, R., *Elementary Chemical Reactor Analysis,* Prentice Hall. Englewood Cliffs, N. J., 1969.

REFERENCIAS

Aris, R., *Chem. Eng.* Sci., 13, 18 (1960).
—. *Can. J.* of *Chem. Eng.*, 48, 87 (1962).
- . *The Optima1 Design of Chemical Reactors,* Academic Press, New York, 1961, Cap. 1.
Denbigh, K. G., *Chem. Eng. Sci., 8, 125 (1958).*
—, *Chem. Eng. Sri., 8, 133* (1958).
Jackson, R.. Obando R., y Senior, M. G., *Chem. Eng. Sci.. 26, 853 (1971).*
Kramers, H., y Westerterp. K. R., *Chem. Eng. Sci.,* 17, 423 (1962).
van Heerden, C., *Ind. Eng. Chem., 45, 1242 (1953).*

PROBLEMAS

Están agrupados del modo siguiente:

Problemas 1-10: Conversión de equilibrio de reacciones rápidas.
Problemas 11-20: Conversión para reacciones simples.
Problemas 21-30: Conversión para reacciones **múltiples.**

8-1. En un reactor de 20 cm’ que contiene aire en condiciones normales (0 °C y 1 atm), se inyectan 20 cm” del gas A, 4 cm” del gas B y 20 cm^3 del gas C, medidos en condiciones normales. Los gases A, B y C reaccionan de acuerdo con la ecuación estequiométrica siguiente:

$$\frac{1}{2}A + \frac{3}{2}B = C$$

Se alcanza el equilibrio a 0 °C cuando la presión en el reactor es 4 atm. Calcúlese la **variación** de entalpía libre normal AG” a 200 atm y 0 °C para la reacción:

$$2C = A + 3B$$

Supóngase que se cumplen las leyes de los gases ideales.

8-2. La sustancia A alcanza una disociación molar del 2 % a 1000 °K y 1 atm de presión, según la reacción en fase gaseosa 2A = 2B + C.
Calcúlese la disociación molar porcentual

a) A 200 °K y 1 atm

b) A 200 °K y 0,1 atm

Datos: Los calores específicos medios de A, B y C, en cal/mol °K, son 12, 9 y 6, respectivamente.

Cuando se forma un mol de A a partir de los reactantes B y C, a 25 °C y 1 atm, se liberan 2000 calorías.

8-3. Para la reacción en fase gaseosa A = B + C, se ha encontrado que partiendo de A puro se disocia el 50 % de este componente a 1000 °K y 10 atm, o a 500 °K y 0,1 atm. Calcúlese la disociación porcentual:

a) A 250 °K y 1 atm.

b) A 250 °K y 0,01 atm.

Datos: Los calores específicos medios de A, B y C, en cal/mol °K, son 12, 7 y 5, respectivamente.

8-4. Dada la reacción en fase gaseosa 2 A ⇌ B + C, se ha encontrado que partiendo de 1 mol de A, 2 moles de B y 5 moles de inertes, se disocia el 66,7 % de la cantidad inicial de A operando a 1000 °K y 10 atm, y el 50 % de dicha cantidad inicial de A operando a 500 °K y 0,1 atm. Calcúlese:

a) La disociación porcentual a 250°K y 1 atm.

b) La disociación porcentual a 250 °K y 0,01 atm.

c) ΔG° para la reacción A = 1/2 B + 1/2 C, a 250 °K y 1 atm.

d) ΔG° para la reacción 2 A = B + C, a 250 °K y 0,01 atm.

e) ΔH°_{298} para la reacción 2 A = B + C.

Datos: Los calores específicos medios de A, B y C, en cal/mol °K, son 7, 9 y 5, respectivamente.

8-5. La sustancia A presenta una disociación molar del 2 % a 1000 °K y 1 atm de presión, ajustándose a la reacción siguiente:

$$2A = 2B + C$$

Calcúlese la disociación molar porcentual:

a) A 200 °K y 1 atm.

b) A 200 °K y 0,1 atm.

Datos: Los calores específicos medios de A, B y C son 8 cal/mol °K. Cuando se forma un mol de A a partir de los reactantes B y C se liberan 2000 cal, a 25 °C y 1 atm.

8-6. Para la reacción en fase gaseosa:

$$A = B + C, \qquad \Delta H_{r,298} = 1000 \text{ cal/mol}$$

Partiendo de 1 mol de A y 4 1/2 moles de gases inertes, y suponiendo que el 50 % del componente A se disocia a 1000 °K y 100 atm de presión total, calcúlese:

a) AG" a 500 °K y 1 atm.
b) AG" a 500 °K y 0,01 atm.
c) La disociación porcentual de A, a 500 °K y 1 atm.
d) La disociación porcentual de A, a 500 °K y 0,01 atm.

Datos:

Sustancia	$\bar{C}_p$, cal/mol . °K	Valores críticos T_c	p_c
A	13	looO	100
B	8	400	50
C	5	800	20

Supóngase que el sistema es una disolución ideal:

$$f_A = y_A f_{A,\ \text{substancia pura}} = y_A \pi \left(\frac{f_{A,\ \text{substancia pura}}}{\pi} \right)$$

La última magnitud entre paréntesis está dada por las gráficas de Newton que pueden encontrarse en diferentes obras de termodinámica para ingenieros químicos.

8-7. Las expresiones cinéticas siguientes corresponden a reacciones en fase gaseosa efectuadas a 1028 "C:

$r_1 = 670 C_A^2$ medida en unidades MKS

$r_2 = 8388 C_A^{0,5} C_B$ medida en unidades inglesas con el tiempo en horas

Indiquese cuál de las expresiones **está más** afectada por una variación:

a) de la temperatura
b) de la presión.

8-8. La *siguiente* reacción, muy rápida,

$$A + B = 2R, \qquad K = 4$$

se efectúa isotérmicamente en un reactor de flujo en pistón. Calcúlese la relación entre A y B que harã mínima la cantidad total de reactantes que entran como alimentación al reactor para obtener una cantidad determinada de R. Supóngase que se desechan los reactantes que no han reaccionado.

8-9. La siguiente reaccibn, muy rápida,

$$A + B = 2R, \qquad K = 4$$

se efectúa en un reactor de flujo en pistón. Calcúlese la relación entre A y B que ha de alimentar al reactor haciendo mínimo el coste total del reactante, para obtener una cantidad determinada de R. Supóngase que se desechan los reactantes no convertidos.

Datos: Coste del reactante A, α \$/mol.
Coste del reactante B, β \$/mol.

8-10. La reacción homogénea en fase gaseosa A + B = R + S conduce a una conversión del 40 % de A en un reactor de flujo en pistón cuando entran como alimentación al reactor cantidades equimoleculares de los reactantes, a 2 atm y 25 "C.

a) Calcúlese a qué temperatura deberá operar este reactor para que la conversión del reactante sea máxima, indicando el valor de esta conversión.

b) Indíquese si, para esta temperatura, óptima. ser6 posible disminuir la presión a valores inferiores a la atmosférica sin que disminuya la conversión. Resultaría conveniente este cambio debido a que posibles fugas del sistema no originarían contaminación atmosférica o pérdidas de reactantes.

Datos: Para la reacción a 25 °C:

$$\Delta H_r = 1800 \text{ cal}$$
$$\Delta G° = 0$$

Las temperaturas de operación posibles están comprendidas entre 0 °C y 500 °C, para cuyo intervalo los calores especificos de A. B, R y S en cal/mol °K, son 8, 10, 7 y 5, respectivamente. Supóngase que la variación de la velocidad con la temperatura se ajusta a la ley de Arrhenius.

8-11. Calcúlese el valor de τ necesario para alcanzar la conversión del 60 % en un reactor de flujo en pistón con perfil óptimo de temperaturas, para el sistema de los ejemplos de este capítulo, si :

a) $C_{A0} = 1$ mol/l.
b) $C_{A0} = 7{,}2$ mol/l.

8-12. Si se utilizara un reactor de flujo en pistón con progresión de temperatura óptima en los ejemplos 8-4 y 8-5 ($C_{A0} = 4$ mol/l, $F_{A0} = 1000$ mol de A/min) y la alimentación y el producto estuviesen a 25 °C, calcúlese el calor intercambiando

a) en la corriente de alimentación,
b) en el reactor,
c) en la corriente de salida del reactor.

8-13. Para el sistema reaccionante de los ejemplos de este capítulo, con $C_{A0} = 10$ mol/l, calcúlese la máxima conversión que puede obtenerse,

a) en un reactor de mezcla completa con intercambio de calor dentro del reactor o en la corriente de entrada al mismo.
b) en un reactor de flujo en pistón adiabático sin intercambio de calor durante la reacción.

La temperatura del fluido reaccionante ha de mantenerse entre 5 °C y 95 "C.

8-14. Para el sistema de los ejemplos de este capítulo, con $C_{A0} = 5$ mol/l.

a) Calcúlese el tiempo espacial necesario en un reactor de mezcla completa para alcanzar una conversión del 90 % de A en R.
b) Si la alimentación entra a 25 "C, el producto sale a 25 °C y el intervalo de temperaturas permisible es de 5 °C a 95 "C, calcúlese el intercambio de calor necesario, y en un esquema indíquese el lugar en que ha de efectuarse este intercambio de calor.

8-15. Para aumentar el rendimiento de la reacción en las condiciones del ejemplo 8-5 se propone recircular una parte de la corriente del producto que sale del reactor de flujo en pistón. Para la linea de operación *CD* (la alimentación entra a 16,0 "C), calcúlese la relación de recirculación más adecuada y el aumento del rendimiento de la reacción, si lo hay, que se logra con esta modificación.

8-16. Calcúlese el volumen mínimo de un reactor isotérmico de flujo en pistón para alcanzar la conversión del SO % de la alimentación de los ejemplos 8-4 y 8-5, e indíquese la temperatura de operación.

8-17. Para el sistema líquido reactante de los ejemplos de este capítulo, con una alimentación más concentrada ($C_{A0} = 10$ moles de A por litro).

a) Calcúlese el intervalo de temperaturas para funcionamiento adiabático con que ha de operar un reactor de flujo en pistón o un reactor de mezcla completa, para obtener una conversión del 80 %. Téngase en cuenta que el intervalo de operación permisibk es de 5 °C a 95 "C.

b) Para un caudal de alimentación $F_{A0} = 1000$ mol de A/min efectúese el diseño adecuado indicando el tipo y tamaño del reactor, y la posición y función de los intercambiadores de calor necesarios, si se. dispone de la alimentación a 25 °C.

8-18. En dos reactores de mezcla completa se trata el fluido del ejemplo 84 para obtener una conversión del 80 %:

a) Calcúlese el tamaño de los dos reactores que hará mínimo el volumen total.
b) Determinese la temperatura a que han de operar estos dos reactores.
c) Diséñese un esquema del flujo y calcúlese la capacidad de los intercambiadores de calor Para este esquema, si la alimentación y el Producto han de mantenerse a 25 "C.

8-19. En un reactor de mezcla completa se efectúa la reacción gaseosa reversible de primer orden

$$A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} R$$

Operando a 300 °K el volumen del reactor necesario es de 100 litros, si la conversión de A es del 60 %.

a) Calcúlese el volumen del reactor para la misma conversión y caudal de alimentación, operando a 400 °K.

b) Indíquese, por medio de un esquema, el modo de calcular la temperatura de **operación** que haría **mínimo** el **tamaño** del reactor de mezcla completa necesario para este caudal de alimentación y para esta conversión.

Datos:

$$k_1 = 10^3 \exp[-4800/RT] \text{ seg}^{-1}$$
$$\Delta C_p = C_{pR} - C_{pA} = 0$$
$$\Delta H_r = -8000 \text{ cal/mol a } 300°K$$
$$K = 10 \text{ a } 300°K$$

La alimentación esta formada por *A* puro.
La **presión** total del sistema permanece constante.

8-20. Repítase el problema anterior con las dos modiiciones siguientes:

$$\Delta C_p = 5 \text{ cal/mol}\cdot°K$$
$$\text{AH}_r = -4000 \text{ cal/mol a } 300°C$$

8-21. Determínese cualitativamente la **progresión** de temperatura óptima que **hará máxima** C_S para el **siguiente** esquema de reacción:

$$A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{3} S_{\text{deseado}} \xrightarrow{5} T$$
$$A \xrightarrow{2} \quad R \xrightarrow{4} \quad S \xrightarrow{6} U$$

Datos: $E_1 = 10, E_2 = 25, E_3 = 15, E_4 = 10, E_5 = 20, E_6 = 25$

8-22. Para todas las combinaciones de valores altos y bajos de *E* para las distintas etapas del esquema de reacción

$$A \xrightarrow{1} R_{\text{deseado}} \xrightarrow{3} S$$
$$A \xrightarrow{2} T \qquad R \xrightarrow{4} U$$

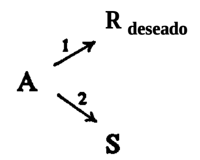
determínese cualitativamente la temperatura óptima de operación que hará máxima C_R suponiendo que τ puede adquirir cualquier valor.

8-23. Para las descomposiciones de A en paralelo, todas del mismo orden,

$$A \xrightarrow{1} R_{\text{deseado}}, \quad A \xrightarrow{2} S, \quad A \xrightarrow{3} T$$

calcúlese la temperatura que hará **máximo** el rendimiento **fraccional** de R.
Nora: La **ec. (8-30*b*)** representa la **solución** de uno de los casos.

8-24. Para las descomposiciones de A, de primer orden en paralelo



que se efectúan en un reactor de mezcla completa con un tiempo espacial determinado, calcúlese la temperatura que hará máxima producción de R.
Nora: La **ec. (8-37*b*)** representa la solución de un caso.

8-25. En un reactor de mezcla completa, para un tiempo espacial determinado, calcúlese la temperatura que **hará** máxima C_R en las reacciones elementales

$$A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S$$

Nota: Podemos sobrepasar este $C_{R,\,\text{máx}}$ operando en un reactor de flujo en pistón.

8-26. La **oxidación** violenta del xileno produce únicamente CO, y H_2O; sin embargo, cuando la **oxidación** es suave y se controla cuidadosamente pueden **también** obtenerse cantidades significativas de anhídrido ftálico de acuerdo con la reacción:

xileno ($C_6H_4(CH_3)_2$) $\xrightarrow[\text{etapa 1}]{+\text{ oxígeno}}$ anhídrido ftálico ($C_6H_4(CO)_2O$) $\xrightarrow[\text{etapa 2}]{+\text{ oxígeno}}$ CO_2, H_2O

xileno $\xrightarrow[\text{etapa 3}]{+\text{ oxígeno}}$ CO_2, H_2O

Por otra parte, debido al peligro de **explosión,** hemos de mantener la fracción de xileno en la mezcla reaccionante por debajo del 1 %.

Naturalmente que en este proceso el problema es obtener una distribución favorable del producto.

a) Determínense las condiciones de **operación** en un reactor de flujo en **pistón** que opere a la temperatura máxima permisible.

b) Indíquense las condiciones para las que el reactor de flujo en **pistón** tendrá una progresión de temperatura decreciente.

8-27. Para la **descomposición** de **A,** de primer orden en paralelo:

$$A \xrightarrow{1} R \text{ deseado}, \quad A \xrightarrow{2} S, \quad A \xrightarrow{3} T$$

que se efectúa en un reactor de mezcla completa con un tiempo espacial determinado, calcúlese la temperatura que hará máxima la **producción** de R.

8-28. La reacción de primer orden:

$$A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{3} S_{\text{deseado}}, \quad A \xrightarrow{2} T, \quad R \xrightarrow{4} U$$

$$k_1 = 10^9 e^{-6000/T}, \ \text{seg}^{-1}$$
$$k_2 = 10^7 e^{-4000/T}, \ \text{seg}^{-1}$$
$$k_3 = 10^8 e^{-9000/T}, \ \text{seg}^{-1}$$
$$k_4 = 10^{12} e^{-12\,000/T}$$

se ensaya en dos reactores de mezcla completa en serie, entre 10 °C y 90 "C.

a) Calcúlese el valor de la temperatura para alcanzar el máximo rendimiento fracciona1 del producto deseado S, e indíquese el valor de este rendimiento, si ambos reactores se mantienen a la misma temperatura.

b) Calcúlense las temperaturas para las cuales el rendimiento fracciona1 es máximo, e indíquese este rendimiento, si los reactantes se mantienen a temperaturas diferentes.

c) Para el apartado *b)* indiquense los **tamaños** relativos de los dos reactores (si son aproximadamente iguales, si el primero es mas grande o **más pequeño** que el **segúndo).**

ll-29. Las reacciones en fase acuosa

$$A + B \xrightarrow{1} R + T$$

$$R + B \xrightarrow{2} S + T$$

transcurren con **cinética** de segundo **orden. Calcúlese** la temperatura optima de operación **de un** reactor de flujo en pistón y el correspondiente rendimiento fracciona1 máxiio, basándose en la cantidad de A consumida. R es el producto deseado y ha de operarse en un intervalo de temperaturas comprendido entre **5 °C** y 65 **°C.**

Datos: Se mezclan cantidades equimolares de A y B y se dejan reaccionar a temperaturas diferentes, encontrándose que cuando se ha consumido todo el reactante B el análisis indica que ha reaccionado el 75 % de A a 25 °C y el 65 % a 45 "C.

8-30. Para las series de reacciones de la Fig. 8-18 sea:

$$T_{mín.\ permisible} = 1000°K$$
$$E_1/R = 10000°K$$
$$E_2/R = 20\ 000°K$$

Si la temperatura máxima permisible fuera inferior a 900 "C, calcúlese:

a) El valor de $C_{R,\ máx}/C_{A0}$.

b) El tamaño del reactor de flujo en pistón necesario para obtener este producto.

8-31. Considerando el esquema de las reacciones elementales

$$A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S_{deseado}, \quad R \xrightarrow{3} T$$

$$k_1 = 10e^{-3500/T}, \ seg^{-1}$$
$$k_2 = 10^{12}e^{-10500/T}, \ seg^{-1}$$
$$k_3 = 10^8e^{-7000/T}, \ seg^{-1}$$

y si la alimentación se compone de A e inertes, $C_{A0} = 1$ mol/l, siendo el intervalo de temperaturas de 7 a 77 °C:

a) Calcúlese la cantidad máxima de S que puede obtenerse por cada mol de A y qué tipo de reactor debe emplearse y cuál es la temperatura de la operación para conseguirlo.

b) Determínese el tiempo mínimo de permanencia en el reactor para otener el 99 % de $C_{S\,máx}$.

c) Repítase (b) si, con los mismos datos, se hace $k_1 = 10^7e^{-3500/T}$, seg^{-1}.

9

Flujo no ideal

Hasta ahora nos hemos limitado al estudio de dos tipos de flujos ideales: en pistón y en mezcla completa. Aunque el comportamiento real de los reactores nunca se ajusta exactamente a estas situaciones idealizadas, en muchos casos se aproxima tanto a estas condiciones que podemos admitir este comportamiento ideal sin incurrir en error apreciable, sin embargo, en otros casos las desviaciones pueden ser muy grandes y originarse por formación de canalizaciones del flujo, por recirculación del fluido, o por formación de zonas estancadas o muertas en el reactor. En la Fig. 9-1 se representan algunos casos. En todos los elementos del equipo del proceso, tales como intercambiadores de calor, columnas de relleno y reactores deben evitarse esas desviaciones, que siempre originan una disminución en la eficacia de la instalación.

Los problemas del flujo no ideal están íntimamente relacionados con los de cambio de escala, ya que la decisión de si ha de ensayarse o no en planta piloto depende, en gran parte, de nuestro control sobre las variables mas importantes del proceso. A menudo, el factor no controlable en el cambio de escala es la magnitud de la no idealidad del flujo, y. con frecuencia, este factor difiere ampliamente entre las unidades grandes y las pequeñas; por consiguiente, el desconocimiento de este factor puede conducir a grandes errores en el diseño.

En este capítulo estudiamos el flujo no ideal con bastante amplitud para adquirir una idea intuitiva de la magnitud de este fenómeno en diferentes tipos de reactores, al objeto de saber si han de considerarse o no como ideales, y cómo han de estudiarse en el caso no ideal para abordar su resolución de una manera racional, de acuerdo con los conocimientos actuales sobre esta cuestión.

DISTRIBUCIÓN DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DE LOS FLUIDOS EN LOS REACTORES

Si supiéramos exactamente lo que sucede en el interior del reactor, es decir, si dispusiéramos de una representación completa de la distribución de velocidades

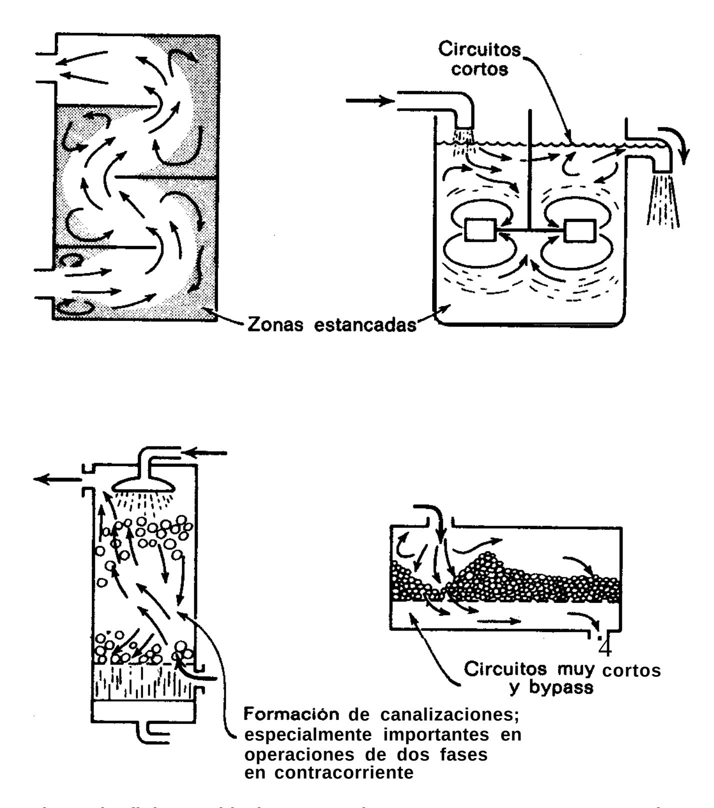


Fig. 9-1. Tipos de flujo no ideal que pueden presentarse en aparatos de procesos.

del fluido, podríamos predecir el comportamiento del reactor. Aunque esta técnica sería magnífica, la complejidad que implicaría sería tal que resultaría impracticable.

Como nos vemos obligados a prescindir de un conocimiento completo sobre el flujo, seamos menos ambiciosos y veamos lo mínimo que hemos de conocer sobre el flujo que nos permita disponer de información suficiente para el diseño. En realidad, en muchos casos no necesitamos conocer muchas cosas; simplemente cuanto tiempo permanece cada una de las moléculas en el recipiente, o más exactamente la distribución de tiempos de residencia de la corriente del fluido. Esta información puede determinarse de manera fácil y directa por un método de investigación empleado ampliamente: el método experimental estímulo-respuesta.

Este capítulo trata, en gran parte, de la distribución del tiempo de residencia (o RTD, residence time distribution) aplicable al flujo no ideal. Indicaremos cuándo

se puede emplear correctamente, cómo ha de emplearse, y qué alternativa tomar cuando no puede emplearse.

Para el conocimiento del «lenguaje» empleado en el estudio del flujo no ideal **(véase** Danckwerts. **1953),** consideramos solamente el flujo estacionario de un solo fluido a través de un reactor, sin reacción y sin cambios de densidad.

Curva E. Distribución de edades del fluido que sale de un recipiente

Es evidente que, en general, los distintos elementos del fluido al seguir diferentes caminos a lo largo del reactor tardarán tiempos diferentes en pasar a su través. La distribución de estos tiempos en la corriente de fluido que sale del recipiente se denomina distribución de la edad a la salida **E,** o distribución del tiempo de residencia RTD del fluido.

Es conveniente representar la RTD de tal manera que el área bajo la curva sea la unidad, es decir

$$\int_0^\infty \mathbf{E}\, dt = 1$$

Este procedimiento se denomina normalización de la distribución, y en la Fig. 9-2 se muestra esta distribución en forma normalizada.

De acuerdo con esta representación la fracción de corriente de salida cuya edad* está comprendida entre t y $t + dt$ es

$$\mathbf{E}\, dt$$

la fracción con edad inferior a t_1 es

$$\int_0^{t_1} \mathbf{E}\, dt \tag{9-1}$$

mientras que la fracción de material con edad superior a t_1, representada por el área rayada en la Fig. 9-2, es:

$$\int_{t_1}^\infty \mathbf{E}\, dt = 1 - \int_0^{t_1} \mathbf{E}\, dt \tag{9-2}$$

La curva **E** es la distribución que ha de tenerse en cuenta en el flujo no ideal. Más adelante mencionaremos otras distribuciones relacionadas con ella que tienen empleos especiales.

* El término «edad» de un elemento en la corriente de salida se refiere al tiempo que dicho elemento permaneció en el recipiente.

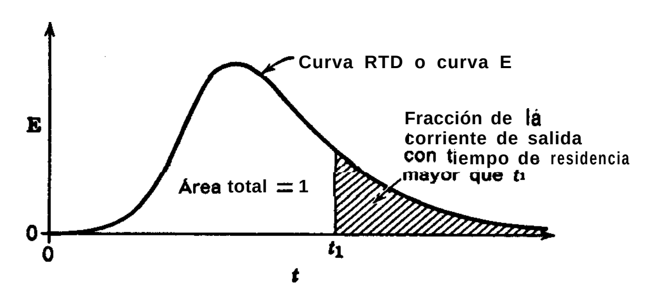


Fig. 9-2. Curva de distribución de edad a la salida E para el fluido que pasa a través de un recipiente; también se denomina distribución del tiempo de residencia o RTD.

Métodos experimentales

Como pretendemos caracterizar el grado de flujo no ideal por medio de la función de distribución de salida, hemos de saber como se puede determinar E para cualquier flujo. Con este objeto recurrimos a una serie de técnicas experimentales que se engloban en la denominación general de técnicas estímulo-respuesta. En este tipo de experimentación estimulamos al sistema mediante una perturbación y vemos cómo responde a este estímulo; el análisis de la respuesta nos da información sobre el sistema. Este método de experimentación se emplea ampliamente en la investigación científica.

En nuestro caso, el estímulo es una inyección de trazador en el fluido que entra al recipiente, mientras que la respuesta es una representación del trazador a la salida del recipiente frente al tiempo. Puede emplearse como trazador cualquier sustancia que se pueda detectar y que no perturbe el tipo de flujo en el recipiente, y cualquier tipo de señal de entrada: una señal al azar, una señal periódica, una señal en escalón, o una señal en impulso. En la Fig. 9-3 se representan estas señales, así como sus respuestas características. Solamente consideraremos las dos últimas por resultar más sencillo su tratamiento, aunque puede obtenerse la misma información con todos estos tipos diferentes de señales de entrada.

Curva F

Cuando la corriente de fluido que entra al reactor no contiene trazador alguno, y le imponemos una señal trazadora en escalón, de concentración C_0 en la corriente de fluido que entra al reactor, se denomina curva F a la curva representativa de la concentración del trazador a la salida del recipiente (midiendo esta concentra-

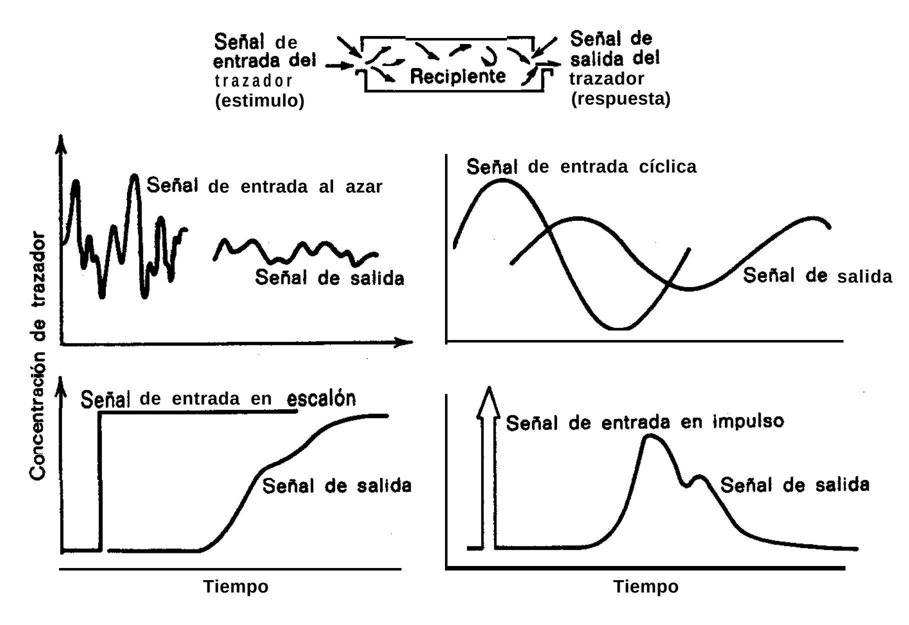


Fig. 9-3. Técnicas estimulo-respuesta empleadas corrientemente para el estudio del flujo en recipientes.

ción a la salida en función de su concentración a la entrada, C/C_0) frente al tiempo. En la Fig. 9-4 se representa esta curva y se observa que es siempre ascendente desde 0 hasta 1.

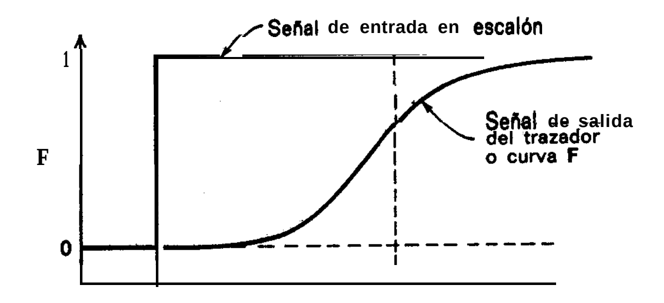


Fig. 9-4. Señal característica aguas abajo, denominada curva F, que corresponde a la respuesta de una señal de entrada en escalón aguas arriba.

Curia C

Cuando la corriente de fluido que entra al recipiente no contiene trazador alguno, y le imponemos una señal en impulso idealizada de trazador (señal trazadora que se inyecta de modo virtualmente instantáneo y que frecuentemente se conoce con el nombre de función delta o pulsación) se denomina curva C a la respuesta normalizada del trazador en la corriente de salida frente al tiempo.

Para efectuar esta normalización dividimos la concentración por Q (el área bajo la curva concentración-tiempo). Por consiguiente, tenemos en forma normalizada :

$$\int_0^\infty C\,dt = \int_0^\infty \frac{C}{Q}\,dt = 1 \qquad \text{siendo} \qquad Q = \int_0^\infty C\,dt \qquad (9\text{-}3)$$

La Fig. 9-5 muestra la curva C y sus propiedades.

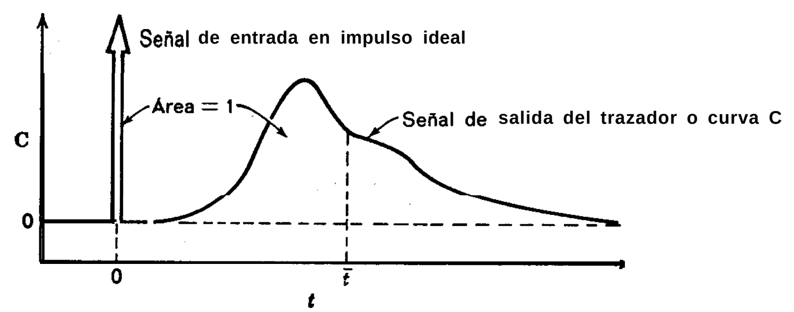


Fig. 9-5. Señal característica aguas abajo, denominada curva C, que corresponde a la respuesta de una señal en función δ aguas arriba.

Relaciones entre las curvas F, C y E y el «tiempo medio» en recipientes cerrados

Veamos las relaciones entre F y C con E en un ***recipiente cerrado,*** entendiendo por este tipo de recipiente aquél en que el fluido entra y sale sólamente por flujo en pistón, es decir, que tiene perfil plano de velocidad. Vamos a considerar este caso, en el que no existen a la entrada ni a la salida variaciones de velocidad, difusión, remolinos o torbellinos. Los recipientes reales muchas veces se ajustan bastante bien a estas hipótesis.

Para relacionar E con C en flujo estacionario, hemos de tener en cuenta que la RTD para cualquier porción de fluido que entra al recipiente ha de ser la misma que la de cualquier porción de fluido que sale. En caso contrario se acumularía en el recipiente material de distintas edades, lo que estaría en contra: dicción con la hipótesis de estado estacionario.

Consideremos el siguiente experimento en el que un fluido blanco circula en régimen estacionario a través de un recipiente y en el instante $t = 0$ provoquemos una pulsación de fluido trazador rojo. La curva C representa la concentración del trazador a la salida frente al tiempo; por consiguiente, indica cuándo salen estas moléculas, es decir, su distribución de edades. Aunque la curva C representa la RTD de esa porción de fluido de entrada, también ha de representar la RTD de cualquier otra porción del fluido de entrada y como la RTD de cualquier porción del fluido de entrada ha de ser la misma que la del fluido de salida, representará también la RTD de cualquier porción del fluido de salida. Por lo tanto, tenemos:

$$C = E \tag{9-4}$$

En consecuencia, la curva C da directamente la distribución de edades a la salida.

Para relacionar E con F consideremos un fluido blanco que circula en flujo estacionario a través del recipiente, y en el instante $t = 0$, se introduce un fluido rojo en vez del fluido blanco. La curva F representa el aumento de la concentración del fluido rojo en la corriente de salida. Para cualquier instante $t > 0$ el fluido rojo, y solamente el fluido rojo, de la corriente de salida tiene una edad inferior a t. En consecuencia, tenemos:

$$\begin{pmatrix}\text{fracción del fluido rojo}\\ \text{en la corriente de salida}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{fracción de la corriente de}\\ \text{salida con edad inferior a } t\end{pmatrix}$$

el primer término es simplemente el valor de F, mientras que el segundo viene dado por la ec. (9-1). Por consiguiente, tenemos para cualquier instante t.

$$\mathbf{F} = \int_0^t \mathbf{E}\,dt \tag{9-5a}$$

o en forma diferencial:

$$\frac{d\mathbf{F}}{dt} = \mathbf{E} \tag{9-5b}$$

Finalmente veamos lo que se denomina «tiempo medio» del fluido en el recipiente. Como en este capítulo solamente consideramos el flujo de fluidas en estado estacionario y densidad constante, tenemos :

$$\left.\begin{aligned}\bar{t} = \frac{V}{v} &= \text{tiempo de permanencia}\\ &= \text{tiempo medio de residencia}\\ &= \text{tiempo espacial}\end{aligned}\right\} \tag{9-6}$$

Parece lógico suponer que el valor medio de la curva E venga dado por el valor de $\bar{t}$, pero es necesario demostrarlo, para lo cual vamos a considerar el contenido del recipiente en el instante $t = 0$. En este instante podemos escribir:

$$\left(\begin{array}{c}\text{volumen total}\\ \text{del fluido en el}\\ \text{recipiente en el}\\ \text{instante } t = 0\end{array}\right) = \sum_{\text{todos los tiempos}} \left(\begin{array}{c}\text{volumen de fluido}\\ \text{que ha entrado}\\ \text{entre } t \text{ y } t + dt\\ \text{segundos antes}\end{array}\right)\left(\begin{array}{c}\text{fracción de este fluido}\\ \text{que permanece más}\\ \text{de } t \text{ segundos en el}\\ \text{recipiente}\end{array}\right)$$

que en forma matemática y utilizando la ec. (9-2), resulta:

$$V = \int_0^\infty (v\,dt)\left(\int_t^\infty \mathbf{E}\,dt\right)$$

o bien

$$\bar{t} = \frac{V}{v} = \int_0^\infty \left[\int_{t'}^\infty \mathbf{E}\,dt\right] dt'$$

Cambiando el orden de integración, tenemos:

$$\bar{t} = \int_0^\infty \left[\int_0^t dt'\right] \mathbf{E}\,dt$$

$$= \int_0^\infty t\mathbf{E}\,dt = \bar{t}_{\mathbf{E}} \qquad (9\text{-}7)$$

Podemos resumir nuestras conclusiones para cualquier instante t, del modo siguiente :

$$\mathbf{E} = \mathbf{C} = \frac{d\mathbf{F}}{dt} \quad \text{o} \quad \mathbf{F} = \int_0^t \mathbf{E}\,dt = \int_0^t \mathbf{C}\,dt$$

y

$$\bar{t} = \bar{t}_{\mathbf{C}} = \bar{t}_{\mathbf{E}} \qquad (9\text{-}8)$$

Estas relaciones indican cómo las experiencias estímulo-respuesta, empleando entradas tanto en escalón como en impulso, permiten encontrar la RTD y el caudal medio del flujo del fluido en el recipiente. Hemos de recordar que estas relaciones solamente se cumplen ‘para recipientes cerrados. Cuando no se satisfacen estas condiciones de entorno la curva C puede ser muy diferente de la curva E. De hecho,

ni siquiera los tiempos medios de estas curvas **son** iguales; así, para recipientes abiertos :

$$\bar{t} \neq \bar{t}_C \overset{?}{=} \bar{t}_E$$

En este caso es interesante definir E de modo que resulte útil.

La Fig. 9-6 muestra las formas de estas curvas para distintos tipos de flujo, y también para una medida adimensional del tiempo, θ, que se estudia más adelante.

Conceptos matemáticos utilizados

Introducimos aquí tres conceptos matemáticos que se utilizan ampliamente en los cálculos con trazadores. Muchos resultados de este capítulo se han obtenido aplicando estos conceptos.

Media y **varianza.** Frecuentemente deseamos caracterizar una distribución con pocos valores numéricos. Con este fin la medida más importante es el **parámetro locacional** de la distribución, que se denomina media o centroide de la distribución. Por ejemplo, para la curva C frente a t, esta media viene dada por:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty tC\,dt}{\int_0^\infty C\,dt} \tag{9-9a}$$

Si la curva de distribución solamente se conoce para un número de valores discretos del tiempo, t_i, entonces:

$$\bar{t} \cong \frac{\sum t_i C_i \,\Delta t_i}{\sum C_i \,\Delta t_i} \tag{9-9b}$$

La siguiente magnitud descriptiva, en orden de importancia, es la amplitud de la distribución que corrientemente se mide por la **varianza** σ^2, definidacomo:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (t-\bar{t})^2 C\,dt}{\int_0^\infty C\,dt} = \frac{\int_0^\infty t^2 C\,dt}{\int_0^\infty C\,dt} - \bar{t}^2 \tag{9-10a}$$

Que para valores discretos toma la forma:

$$\sigma^2 \cong \frac{\sum (t_i-\bar{t})^2 C_i\,\Delta t_i}{\sum C_i\,\Delta t_i} = \frac{\sum t_i^2 C_i\,\Delta t_i}{\sum C_i\,\Delta t_i} - \bar{t}^2 \tag{9-10b}$$

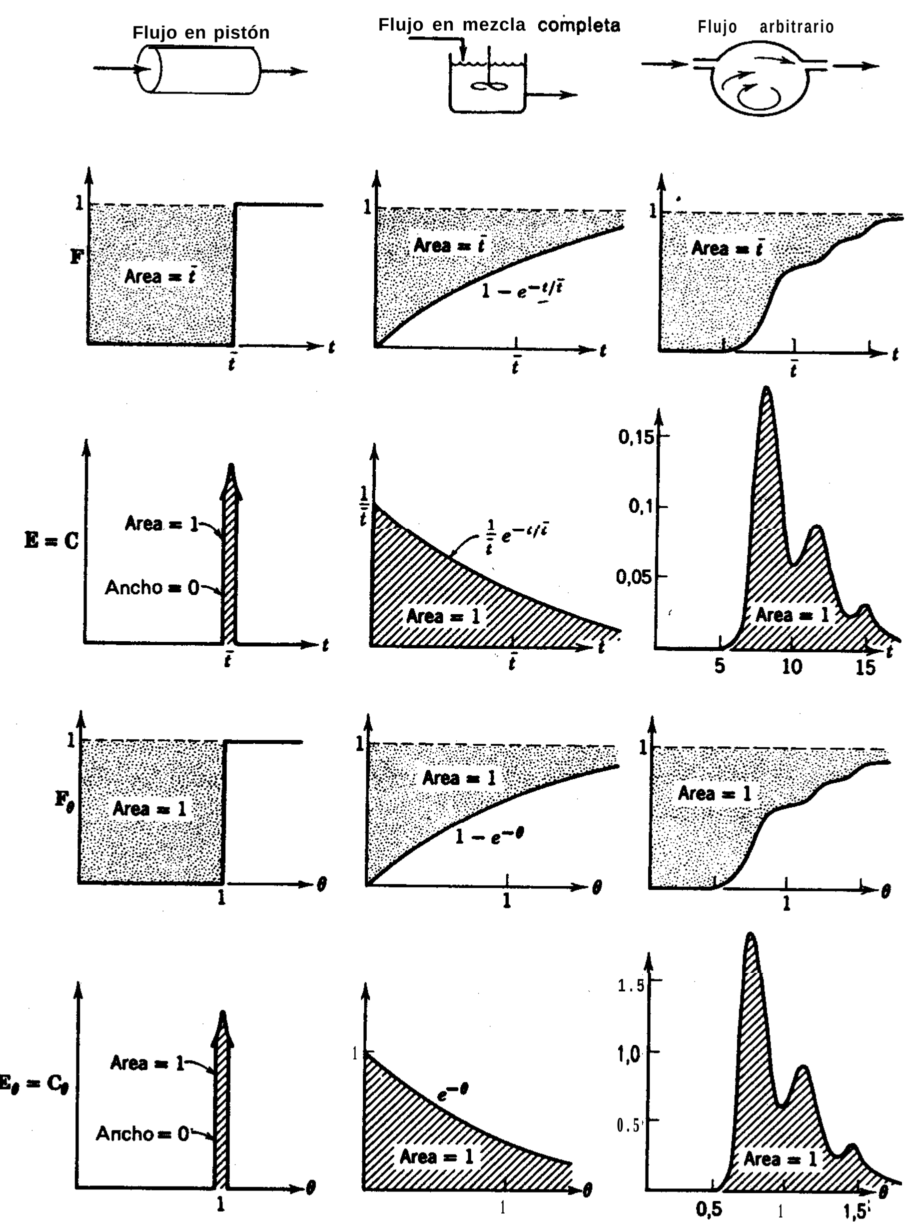


Fig. 9-6. Propiedades de las curvas E, C y F para distintos flujos. Las curvas están construidas en unidades ordinarias y adimensionales de tiempo. La relación entre las curvas viene dada por las ecs. (9-8) y (9-26).

La **varianza** representa el cuadrado de la amplitud de la distribución y sus dimensiones son **(tiempo)²**. Es particularmente útil para comparar curvas experimentales con una curva de una familia de curvas teóricas.

Estas expresiones se simplifican algo cuando se emplean en recipientes cerrados con distribuciones normalizadas. Así, para una curva continua, o para medidas discretas a intervalos de tiempo iguales, la media será:

$$\bar{t} = \int_0^\infty t\mathbf{E}\,dt \cong \frac{\sum t_i\mathbf{E}_i}{\sum \mathbf{E}_i} = \sum t_i\mathbf{E}_i\,\Delta t \tag{9-11}$$

y la varianza, resulta:

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - \bar{t})^2\mathbf{E}\,dt = \int_0^\infty t^2\mathbf{E}\,dt - \bar{t}^2$$

$$= \frac{\sum t_i^2\mathbf{E}_i}{\sum \mathbf{E}_i} - \bar{t}^2 = \sum t_i^2\mathbf{E}_i\,\mathrm{At} - \bar{t}^2 \tag{9-12}$$

En la Fig. 9-7 se indica el significado de estos términos. ,

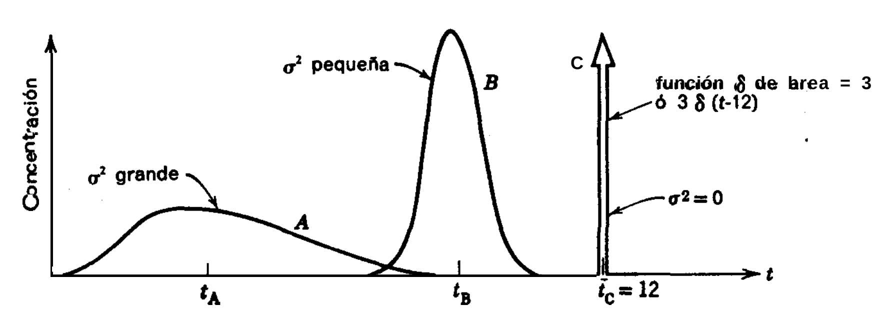


Fig. 9-7. Medias y varianzas de distribuciones. y función δ de Dirac.

Función delta de Dirac. Generalmente cuando se opera con funciones discontinuas los **cálculos** presentan ciertas dificultades. Para estudiar la pulsación discontinua se define una función especial denominada función delta de Dirac, δ, de modo que $\delta(t - t_0)$ es una curva de distribución que es siempre igual a cero, excepto para $t - t_0 = 0$ que vale infinito. El área bajo la curva es igual a la unidad y el ancho de la pulsación vale cero. Matemáticamente:

$$\left.\begin{aligned} \delta(t - t_0) &= \infty \text{ para } t = t_0 \\ \delta(t - t_0) &= 0 \text{ en los demás puntos} \end{aligned}\right\} \quad \text{siendo} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t - t_0) = 1 \tag{9-13}$$

En la Fig. 9-7 se muestra la representación gráfica de esta función.

Una propiedad muy útil de esta función es que la integración con cualquier otra función f(t), da:

$$\int_a^b \delta(t - t_0) f(t)\, dt = f(t_0) \qquad \text{si } a < t_0 < b \tag{9-14a}$$

$$= 0 \qquad \text{si } t_0 \text{ no está contenido en el intervalo } ab \tag{9-14b}$$

Su integración es prácticamente automática; simplemente se evalúa la función f(t) en la localización de la pulsación. Como ejemplos del empleo de esta **función δ** tenemos :

$$\int_2^4 \delta(t - 3) t^2\, dt = t^2\Big|_3 = 9$$

$$\int_0^2 \delta(t - 3) t^2\, dt = 0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t - 3) t^2\, dt = t^2\Big|_3 = 9\ ,$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) e^{-kt}\, dt = e^{-kt}\Big|_0 = 1$$

Integral de convolución. Supongamos que introducimos en un recipiente una señal «en disparo» de un trazador, C_{ent} frente a t como se representa en la Fig. 9-8.

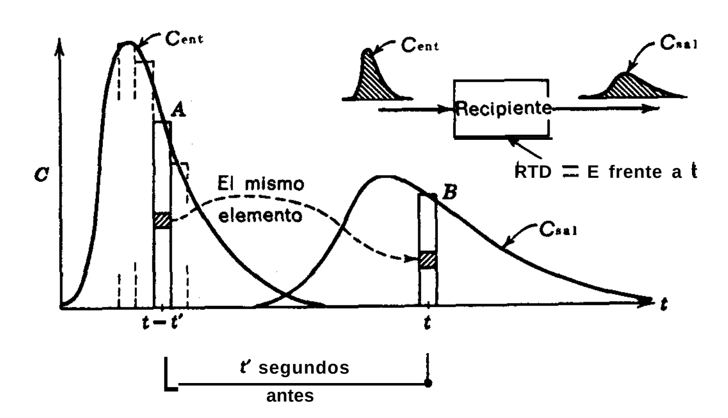


Fig. 48. Esquema representativo que muestra la deducción de la integral de convolución.

La señal se modificara al pasar a través del reactor para dar una **señal** de salida C_{sal}. Como el flujo es el que origina esta modificación en esta RTD particular, vamos a relacionar C_{ent}, E y C_{sal}.

Fijándonos en el trazador que sale en las proximidades del tiempo t, que corresponde al rectángulo estrecho B de la Fig. 9-8, tenemos:

$$\begin{pmatrix}\text{trazador que sale}\\ \text{en el rectángulo } B\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{todo el trazador que entra } t' \text{ segun-}\\ \text{dos antes que } t \text{ y permanece durante}\\ \text{el tiempo } t' \text{ en el recipiente}\end{pmatrix}$$

El rectángulo estrecho A representa el trazador que entra t' segundos antes que t. En función de este rectángulo la **ecuación** anterior puede escribirse como:

$$\begin{pmatrix}\text{trazador que}\\ \text{sale en el}\\ \text{rectángulo } B\end{pmatrix} = \sum_{\substack{\text{todos los rectán-}\\ \text{gulos A que entran}\\ \text{antes del tiempo } t}} \begin{pmatrix}\text{trazador}\\ \text{en el}\\ \text{rectángulo}\\ A\end{pmatrix} \begin{pmatrix}\text{fracción de trazador en } A\\ \text{que permanece aproximadamente}\\ t' \text{ segundos en el recipiente}\end{pmatrix}$$

Matemáticamente y tomando limites (contrayendo los rectángulos), obtenemos la relación que se denomina integral de convolución

$$C_{sal}(t) = \int_0^t C_{ent}(t - t')\mathbf{E}(t')\, dt' \qquad (9\text{-}15a)$$

'Se puede demostrar que esta ecuación es equivalente a:

$$C_{sal}(t) = \int_0^t C_{ent}(t')\mathbf{E}(t - t')\, dt' \qquad (9\text{-}15b)$$

Decimos que C_{sal} es la ***convolución*** de E con C_{ent}, y abreviadamente podemos escribir:

$$C_{sal} = \mathbf{E} * C_{ent} \quad \text{o} \quad C_{sal} = C_{ent} * \mathbf{E} \qquad (9\text{-}15c)$$

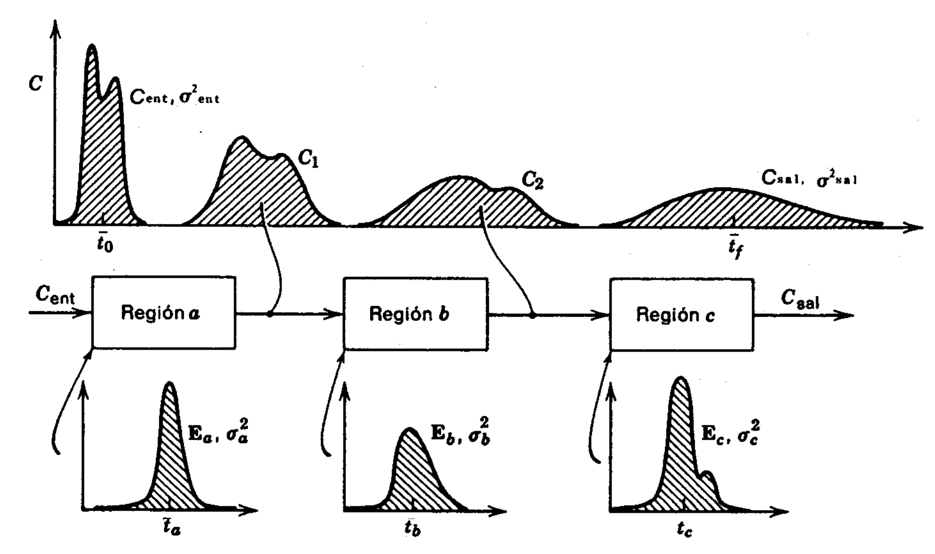


Fig. 9-9. Modificación de una señal de entrada del trazador,, C_{ent}, al pasar a través de tres regiones sucesivas.

Aplicación de estos conceptos. Para comprender el empleo de estos procedimientos matemáticos consideremos tres unidades de flujo independientes? ***a, b y c*** cerrados y conectados en serie (véase la Fig. 9-9).

Problema 9-1. Si se mide la señal de entrada C_{ent} y se conocen las funciones de distribución de edades a la salida $\mathbf{E}_a$, $\mathbf{E}_b$, y $\mathbf{E}_c$, C_1 es la convolución de $\mathbf{E}_a$ con C_{ent}, y así sucesivamente. Por consiguiente:

$$C_1 = C_{ent} * \mathbf{E}_a, \qquad C_2 = C_1 * \mathbf{E}_b, \qquad C_{sal} = C_2 * \mathbf{E}_c$$

y sustituyendo

$$C_{sal} = C_{ent} * \mathbf{E}_a * \mathbf{E}_b * \mathbf{E}_c \tag{9-16}$$

De este modo podemos determinar la salida de una unidad de flujo de regiones múltiples.

† Entendemos por independencia que el fluido no queda condicionado al pasar de un recipiente a otro. es decir, para un elemento de fluido que se mueve más rápidamente en un recipiente, su comportamiento en el recipiente siguiente es independiente del comportamiento en el anterior, sin presentar preferencia alguna para moverse más rápidamente o más lentamente. El flujo laminar muchas veces no satisface este requisito de independencia; sin embargo, la mezcla completa (o lateral de fluido entre unidades), satisface esta condición.

Problema 9-2. Si medimos C_{ent} y C_{sal} y conocemos $\mathbf{E}_a$ y $\mathbf{E}_c$ podemos obtener la función desconocida E_b. Este tipo de problemas es particularmente importante en experimentación, cuando las regiones de entrada y de medida del trazador son grandes en comparación con la región experimental.

Directamente se puede establecer la convolucibn. Sin embargo, para hallar una de las funciones de distribución bajo la integral es necesario deshacer la convolución; este paso resulta difícil y el mejor procedimiento para su resolución es el empleo de las transformadas de Fourier. Este problema 9-2 es más difícil de resolver que el problema 9-1; sin embargo, hay un caso especial del problema 9-2 que resulta muy sencillo y que corresponde a la entrada en función delta, cuando en todas las regiones conocidas hay flujo en mezcla completa. Frecuentemente los sistemas reales con sus efectos de extremos se aproximan a este caso especial. En el ejemplo 9-8 presentamos un método gráfico sencillo para tratar este caso.

Problema 9-3. Una propiedad útil de la **varianza** es su aditividad cuando se aplica al flujo a **través** de recipientes independientes. **Es** decir, si σ^2_{ent} y σ^2_{sal} son las varianzas de las curvas de entrada y salida del trazador, y σ^2_a, σ^2_b y σ^2_c son las **varianzas** de las curvas E para las tres regiones, como se indica en la Fig. 9-9, se puede demostrar que:

$$\sigma^2_{sal} = \sigma_{ent}^2 + \sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \sigma_c^2 \tag{9-17}$$

Esta propiedad permite obtener la **varianza** de la RTD para cualquier **región,** si se conocen las otras varianzas.

Esta propiedad aditiva de las **varianzas** lleva emparejada la de las medias, **es** decir:

$$\bar{t}_{sal} = \bar{t}_{ent} + \bar{t}_a + \bar{t}_b + \bar{t}_c \tag{9-18}$$

La aditividad de las medias no requiere independencia de las regiones; sólo es necesario que los recipientes sean cerrados.

Modos de emplear la información sobre la distribución de edades

La información obtenida con el trazador se emplea directamente o en unión de los modelos de flujo, para predecir el funcionamiento del reactor de flujo. El método usado depende, en gran parte, de si el reactor puede considerarse como sistema lineal, o ha de tratarse como un sistema no lineal.

Procesos lineales y no lineales. **Un** proceso es lineal si cualquier cambio en la **magnitud** del estímulo produce un cambio proporcional en la magnitud de la respuesta. **Es** decir:

$$\frac{\Delta\ (\text{respuesta})}{\Delta\ (\text{estímulo})} = \frac{d\ (\text{respuesta})}{d\ (\text{estímulo})} = k_1 = \text{constante} \tag{9-19}$$

o bien, integrando:

$$(\text{respuesta}) = k_1\ (\text{estímulo}) + k_2$$

Los procesos que no satisfacen estas condiciones no son lineales.

Los procesos lineales presentan la propiedad siguiente, de gran utilidad para el cálculo de reactores: Si en un sistema ocurren simultáneamente varios procesos lineales independientes, el efecto global también será un proceso lineal. Por otra parte, el efecto total de estos procesos lineales individuales que ocurren simultáneamente en un sistema, pueden analizarse estudiando separadamente cada uno de los procesos. Esta propiedad no la presentan los procesos no lineales. de aquí que éstos hayan de estudiarse en su «situación total» y su comportamiento no pueda predecirse a partir de cada uno de sus procesos constituyentes.

Debido a esta propiedad, las soluciones de los problemas relacionados con los procesos lineales serán relativamente sencillas y de gran generalidad, mientras que las soluciones para procesos LO lineales serán mucho más difíciles y específicas para cada problema.

Sistemas lineales sin modelo de flujo. Si el trazador se comporta exclusivamente como tal, sin actuación alguna distinta de su función específica (adsorción por las paredes, desaparición por reacción química), es decir, que simplemente pasa a través del reactor con el resto del fluido, las experiencias estímulo-respuestas en estado estacionario son lineales con respecto a la concentración. En otras palabras: si se duplica la concentración del estímulo también, se duplicará la concentración de la respuesta.

Por otra parte, de acuerdo con la propiedad aditiva de los procesos lineales, la información estímulo-respuesta deberá ser suficiente para informar sobre el comportamiento del flujo no ideal de un recipiente tal como un reactor químico, si la velocidad de reacción es también función lineal de la concentración. Esto incluye todas las reacciones ordinarias de primer orden: irreversibles, reversibles, en serie, en paralelo, y sus combinaciones. Por consiguiente, podemos decir que:

$$\begin{pmatrix}\text{Información}\\ \text{del trazador}\\ \text{al recipiente}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{datos cinéticos}\\ \text{para toda clase}\\ \text{de reacciones de}\\ \text{primer orden}\end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix}\text{Comportamiento}\\ \text{del recipiente}\\ \text{como reactor}\end{pmatrix}$$

A continuación, en el ejemplo 9-1, se hace un estud o de estos sistemas.

Sistemas no lineales con modelos de flujo. Si la reacción no es de primer orden no se puede hallar la conversión usando directamente la información sobre la distribución de edades. Como ejemplo, consideremos los dos modelos de reactores de flujo representados en la Fig. 9-10; los dos dan idénticas curvas de respuesta de trazador, y no pueden distinguirse por experimentación con trazadores. Sin embargo, para las reacciones cuya velocidad varía linealmente con la concentración, no es necesario conocer cuál de los dos modelos de flujo es el verdadero, ya que los dos conducen a conversiones idénticas (véase el problema 6-3); por el contrario, en

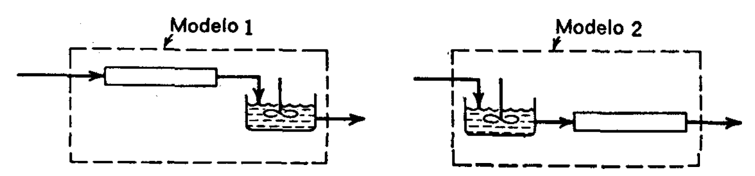


Fig. 9-10. Ambos modelos dan idénticas señales de respuesta y por consiguiente actúan de modo análogo para las reacciones de primer orden, pero actúan de modo diferente para las reacciones con ecuación cinética no lineal con respecto a la concentración.

estos dos sistemas las conversiones son diferentes para reacciones no lineales (véase el problema 6-12 y el ejemplo 10-1) por lo que ha de conocerse el modelo de flujo que realmente existe. antes de hacer predicciones sobre su funcionamiento.

En ausencia de la información detallada necesaria, para calcular las conversiones en sistemas no lineales se acude a un método aproximado que consiste en suponer un modelo de flujo del fluido en el recipiente y después calcular las conversiones basándonos en el flujo supuesto. Naturalmente que la concordancia entre la conversión predicha y la real, depender& de ta bondad con que el modelo refleje el comportamiento real.

Sistemas lineales con modelos de flujo. Además de emplear los modelos de flujo para predecir las conversiones en sistemas de reacción no lineales, se emplean para predecir las conversiones en sistemas lineales. El uso de este procedimiento aparentemente indirecto, es debido a que los parámetros de estos modelos pueden correlacionarse, frecuentemente, con variables del sistema, tales como: el módulo de Reynolds. el módulo de Schmidt. etc. Tales correlaciones se pueden utilizar para predecir las conversiones sin recurrir a experimentación, como en el caso de lechos de relleno y reactores tubulares. Estudiaremos este procedimiento después de considerar el empleo directo de los datos del trazador.

Ejemplo 9-1. Determinación experimenta1 de la RTD

La tabla 9-El representa la respuesta continua a una función delta de entrada en un

Tabla @-El

Tiempo t, min	Concentración del trazador a la salida g/l fluido
0	0
5	3
10	5
15	5
20	4
25	2
30	1
35	0

recipiente 'cerrado que va a utilizarse como reactor químico. **Tabúlese** y **represéntese** la distribución de edades a la salida E.

Solución

El área bajo la curva **concentración-tiempo,**

$$Q = \sum C\,\Delta t = (3 + 5 + 5 + 4 + 2 + 1)5$$
$$= 100 \text{ g}\cdot\text{min/l}$$

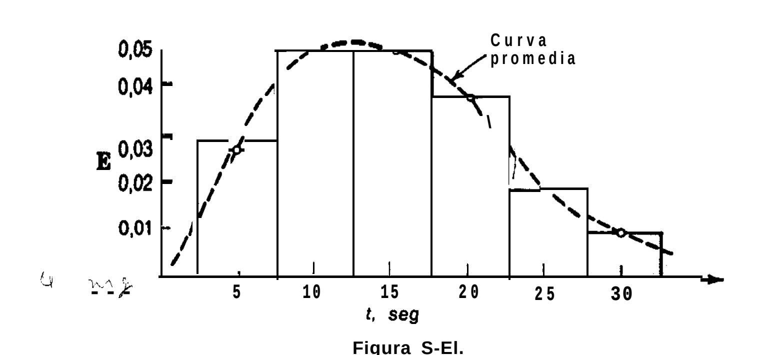


Figura S-EI.

da la cantidad **total** de trazador introducida. Para determinar E el **área** bajo esta curva debe ser la unidad; por lo **cual** las concentraciones leídas deben dividirse por Q, dando

$$\mathbf{E} = \frac{C}{Q}$$

Así tenemos

t, min	0	5	10	15	20	25	30
$\mathbf{E} = \frac{C}{Q}$, 1/min	0	0,03	0,05	0,05	0,04	402	0,01

La Figura **9-E1** es la **gráfica** de esta distribución.

CALCULO DIRECTO DE LA CONVERSIÓN A PARTIR DE LA INFORMACIÓN DEL TRAZADOR

Procesos lineales. Distintos modelos de flujo pueden dar la misma curva de salida del trazador. Sin embargo, en los procesos lineales todos ellos conducen a la misma conversión; por lo tanto en estos procesos podremos utilizar cualquier **modelo** de flujo para determinar la conversión, siempre que el modelo elegido dé la misma curva de respuesta del trazador que el reactor real. En el modelo más

sencillo **que podemos** utilizar, se supone que cada elemento del fluido pasa a través del recipiente sin intermezclarse con los elementos **adyacentes,** y la distribución de edades del material en la corriente de salida, nos indica cuánto tiempo ha permanecido en el reactor **cada** uno de estos elementos individuales. En **consecuen**cica. para el reactante A en la corriente de salida:

$$\begin{pmatrix}\text{concentración}\\ \text{media del}\\ \text{reactante en}\\ \text{la corriente}\\ \text{de salida}\end{pmatrix} = \sum_{\substack{\text{todos los}\\ \text{elementos de}\\ \text{la corriente}\\ \text{de salida}}} \begin{pmatrix}\text{concentración}\\ \text{del reactante}\\ \text{que perma-}\\ \text{nece en un}\\ \text{elemento de}\\ \text{edad com-}\\ \text{prendida}\\ \text{entre } t \text{ y}\\ t+dt\end{pmatrix} \begin{pmatrix}\text{fracción de}\\ \text{la corriente}\\ \text{de salida}\\ \text{con edad}\\ \text{comprendida}\\ \text{entre } t \text{ y}\\ t+dt\end{pmatrix} \qquad \text{(9-20)}$$

o bien

$$\bar{C}_A = \int_{t=0}^{\infty} C_{A,\text{elemento}} \mathbf{E}\, dt \qquad \text{(9-21)}$$

Para ***reacciones irreversibles de primer orden*** sin variación de densidad, la concentración de reactante en cualquier elemento varía con el tiempo del modo siguiente:

$$\ln \frac{C_{A,\text{elemento}}}{C_{A0}} = -kt \quad \text{o bien} \quad C_{A,\text{elemento}} = C_{A0} e^{-kt}$$

Por consiguiente, la **ec.** (9-21) se convierte en:

$$\bar{C}_A = C_{A0} \int_0^{\infty} e^{-kt} \mathbf{E}\, dt \qquad \text{(9-22)}$$

Para las ***reacciones reversibles de primer orden*** que se ajustan a la **ec. (3-53),** sin producto en la alimentación, introduciendo la **ec.** (3-54) en la **ec. (9-21),** obtenemos:

$$\bar{C}_A = C_{A0} \int_0^{\infty} [1 - X_{Ae} + X_{Ae} e^{-k_1 t / X_{Ae}}] \mathbf{E}\, dt \qquad \text{(9-23)}$$

Para el producto intermedio R en *reacciones sucesivas de primer orden* que se ajustan a las ecs. (3-44) a (3-46), introduciendo la ec. (3-49) en la ec. (9-21), resulta:

$$\bar{C}_R = \frac{C_{A0}k_1}{k_2 - k_1}\int_0^\infty [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]\mathbf{E}\,dt \qquad (9\text{-}24)$$

Pueden deducirse expresiones análogas para cualquier otro sistema de reacciones de primer orden.

Estas ecuaciones de conversión pueden resolverse gráficamente o analíticamente para cualquier modelo de flujo. Por consiguiente, para las reacciones de primer orden, el diseño de reactores de flujo no ideal puede efectuarse conociendo la distribución del tiempo de residencia y los coeficientes cinéticos.

Procesos no lineales. Para las reacciones con ecuaciones cinéticas no lineales, no se puede calcular la conversión disponiendo solamente de la información suministrada por el trazador. Sin embargo, utilizando la ec. (9-21), podemos calcular siempre uno de los dos límites de conversión. Esta ecuación representa la concentración máxima de reactantes y podemos demostrar que da el límite superior de la conversión para las reacciones cuyo orden es mayor que la unidad, y el límite inferior de la conversión para reacciones cuyo orden es menor que la unidad. El cálculo del otro límite es difícil y se estudia en el Capítulo 10.

Ejemplo 9-2. Cálculo de la conversión en reactores de flujo no ideal

El recipiente del ejemplo 9-1 se utiliza como reactor para la descomposición en fase líquida de ecuación cinética.

$$-r_A = kC_A, \qquad k = 0{,}307 \ \text{min}^{-1}$$

Calcúlese la fracción de reactante no convertido en este reactor real y compárese con la fracción no convertida en un reactor de flujo en pistón del mismo tamaño.

Solución

Considerando despreciable la variación de densidad en ambos reactores, a partir del ej. 9-1. tenemos:

$$\tau = \bar{t} = 15 \text{ min}$$

Para el reactor de flujo en pistón:

$$\tau = C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A} = -\frac{1}{k}\int_{C_{A0}}^{C_A}\frac{dC_A}{C_A} = \frac{1}{k}\ln\frac{C_{A0}}{C_A}$$

o bien

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k\tau} = e^{-(0{,}307)(15)} = e^{-4{,}6} = 0{,}01$$

Por lo tanto, la fracción de reactante no convertida en un reactor de flujo en pistón es del 1%. Para el reactor real considerado la fracción no convertida, dada Por la ec. (9-22), se calcula como se indica en la Tabla 9-E2.

$C_A = C_{A0} \int_0^\infty e^{-kt} E\, dt$

$C_A/.$

Tabla 9-E2

t	E	kt	e^{-kt}	e^{-kt}E At
5	403	1,53	0,2154	(0,2154) (0,03) (5) = 0,0323
10	0,05	3,07	40464	40116
15	0.05	4,60	0,0100	0,0025
20	0,04	6,14	0,0021	0,0004
2s	0.02	7,68	0,0005	0,0001
30	0,01	9.21	0,0001	0
				$\sum e^{-kt}$E At = 0,0469

Por consiguiente, la fracción de reactante no convertida en el reactor considerado, C_A/C_{A0}, es igual al 4,7 %. A partir de los datos de la Tabla, encontramos que el material no convertido procede, en su mayor Parte, de la Primera Parte de la curva E. Esto nos sugiere que, impidiendo la formación de canalizaciones y cortocircuitos, podemos alcanzar conversiones más elevadas en el reactor.

MODELOS PARA FLUJO NO IDEAL

Pueden emplearse diversos tipos de modelos para caracterizar los tipos de flujo no ideal en los recipientes. En unos modelos se establece la analogía entre la mezcla en flujo real y la mezcla en los procesos difusionales, y se denominan *modelos de dispersión*. En otros se considera un conjunto de tanques de mezcla ideal, y todavía hay otros en que se suponen varias regiones de flujo conectadas en serie o en paralelo. Algunos modelos son útiles para explicar las desviaciones de los sistemas reales respecto al flujo en pistón (caso de los reactores tubulares y los lechos de relleno); otros describen las desviaciones de los tanques reales con agitación respecto al tanque de mezcla ideal o de mezcla completa, y aún otros pretenden tener en cuenta las desviaciones de los lechos fluidizados y otros dispositivos de contacto.

Los diferentes modelos varían en complejidad; por ejemplo, hay modelos de un parametro que representan adecuadamente los lechos de relleno o los reactores tubulares; mientras que se han propuesto modelos de dos a seis parámetros para representar los lechos fluidizados.

Estudiaremos, en primer lugar los modelos más sencillos, considerando después los más complicados y sus distintas aplicaciones.

Tiempo adimensional. Para el estudio de los distintos modelos es conveniente medir el tiempo en función del tiempo medio de residencia, dando una medida adimensional :

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \qquad \text{y} \qquad d\theta = \frac{dt}{\bar{t}} \tag{9-25}$$

Las diferentes curvas de distribución basadas en este tiempo adimensional se indican con el subíndice θ, tal como $\mathbf{E}_\theta$, $\mathbf{F}_\theta$ y $\mathbf{C}_\theta$. En la Fig. 9-6 se representan las curvas características empleando t y θ.

Para relacionar **E** con $\mathbf{E}_\theta$, tomamos el mismo punto sobre estas dos curvas, y por consideraciones geométricas resulta :

$$\theta \mathbf{E}_\theta = t\mathbf{E}$$

Combinando con la ec. (9-25) se obtiene:

$$\mathbf{E}_\theta = \bar{t}\mathbf{E}$$

De modo análogo podemos relacionar $\mathbf{F}_\theta$ y $\mathbf{F}$.

Las relaciones entre las distribuciones, empleando ambas medidas del tiempo, son las que resumimos a continuación:

$$\mathbf{E} = \mathbf{C} = \frac{d\mathbf{F}}{dt}, \qquad \mathbf{E}_\theta = \mathbf{C}_\theta = \frac{d\mathbf{F}_\theta}{d\theta}$$

$$\mathbf{E}_\theta = \bar{t}\mathbf{E}, \qquad \mathbf{C}_\theta = \bar{t}\mathbf{C}, \qquad \mathbf{F}_\theta = \mathbf{F}$$

$$\bar{\theta}_\mathbf{C} = \bar{\theta}_\mathbf{E} = 1, \qquad \bar{t}_\mathbf{C} = \bar{t}_\mathbf{E} = \bar{t} \tag{9-26}$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} \text{ (adimensional)}$$

MODELO DE DISPERSIÓN (FLUJO DISPERSO EN PISTÓN)

Consideremos el flujo en pistón de un fluido al que le superponemos un grado de retromezcla o intermezcla, cuya magnitud es independiente de la posición dentro del recipiente. Esta condición implica que no existen zonas muertas ni hay desvia-

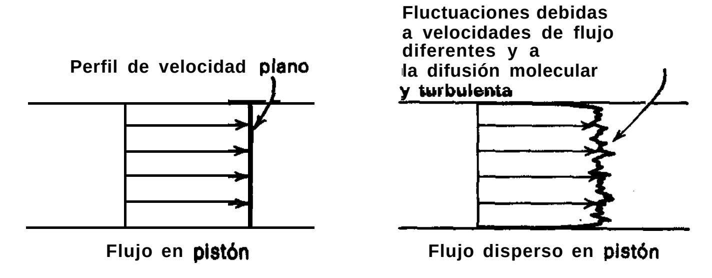


Fig. 9-11. Representación del modelo de dispersión (flujo disperso en pistón).

ciones o cortocircuitos de fluido en el recipiente, y el modelo de flujo se llama ***flujo disperso en pistón*** o, abreviadamente, ***modelo de dispersión.*** En la Fig. 9-11 se representan estas condiciones. Obsérvese que, en este modelo, variando las intensidades de turbulencia o las condiciones de intermezcla, las características de flujo pueden variar desde el flujo ideal en pistón hasta el flujo en mezcla completa. En consecuencia, el volumen necesario para el reactor real estará comprendido entre los volúmenes calculados para flujo en pistón y mezcla completa.

Como el proceso de mezcla implica un reagrupamiento o redistribución de materia por deslizamiento o formación de remolinos, y esto se repite un número considerable de veces durante el flujo del fluido a través del recipiente, podemos considerar que estas perturbaciones son de naturaleza estadística, como ocurre con la difusión molecular. La ecuación diferencial que rige la difusión molecular en la dirección x, viene dada por la ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathscr{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

siendo $\mathscr{D}$ el coeficiente de difusión molecular, que es un parámetro que caracteriza únicamente al proceso. De modo análogo, podemos considerar que todas las contribuciones a la, retromezcla del fluido que circula en la dirección x, se pueden describir por una expresión de forma similar, o sea:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{9-27}$$

siendo D un parámetro que denominamos ***coeficiente de dispersión longitudinal o axial,*** y caracteriza el grado de retromezcla durante el flujo. Usamos los términos

longitudinal y axial, para distinguir entre la mezcla en la dirección de flujo y la mezcla en dirección lateral o radial, que no vamos a considerar en principio, y de orden de magnitud puede ser muy diferente; por ejemplo, en el flujo laminar de fluidos a través de tubos, la mezcla axial se debe principalmente a los gradientes de velocidad del fluido, mientras que la mezcla radial se debe solamente a la difusión molecular.

La ecuación diferencial básica que representa este modelo de dispersión puede ponerse en forma adimensional haciendo $z = x/L$, $\theta = t/\bar{t} = tu/L$, para dar:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{uL}\right)\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \tag{9-28}$$

en la que el grupo adimensional (D/uL), denominado módulo de dispersión del recipiente, es el parámetro que mide el grado de dispersión axial. Por lo tanto si:

$$\frac{D}{uL} \to 0$$ (dispersión despreciable), se tiende a flujo en pistón

y si

$$\frac{D}{uL} \to \infty$$ (dispersión grande), se tiende a flujo en mezcla completa

En general, este modelo representa satisfactoriamente el flujo cuando no se desvía demasiado del de flujo en pistón, como por ejemplo en lechos de relleno y en tuberías (largas si el flujo es laminar).

Empleo del modelo de dispersión cuando el grado de dispersión es pequeño

Si imponemos una pulsación ideal a un fluido en circulación, la difusión modifica esta pulsación como se indica en la Fig. 9-12. Para grados de dispersión pequeños (si D/uL es pequeño) la curva del trazador no cambia significativamente de forma a su paso por el punto de medida (durante el tiempo que se esta midiendo). En estas condiciones la solución de la ec. (9-28) no resulta difícil, y da la curva C simétrica :

$$C_\theta = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/uL)}}\exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D/uL)}\right] \tag{9-29}$$

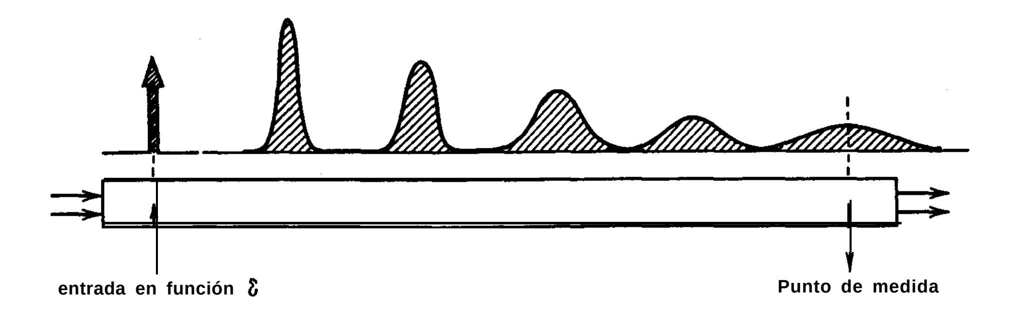


Fig. 912. El modelo de dispersión predice una distribución simétrica del trazador en cualquier instante.

que representa una familia de curvas de distribución normal de error de Gauss, para la cual la media y la **varianza** son:

$$\theta_C = \frac{\bar{t}_C}{\bar{t}} = 1 \tag{9-30}$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2\left(\frac{D}{uL}\right) \quad \text{o bien} \quad \sigma^2 = 2\left(\frac{DL}{u^3}\right) \tag{9-31}$$

Obsérvese que el único parámetro de esta curva es D/uL. En la Fig. 9-13 se indican distintos modos de evaluar este parámetro a partir de una curva experimental: calculando la varianza, midiendo la altura **máxima,** midiendo el ancho entre los puntos de inflexión, o determinando el ancho que le corresponde al 68 % del área.

Pueden hacerse diversas aproximaciones y simplificaciones para efectuar el **análisis** de estas curvas de trazador, cuando el grado de dispersión es **pequeño.** En primer lugar, las formas de las curvas C o F no dependen de las condiciones de contorno impuestas al recipiente, es decir, si es abierto o cerrado; por otra parte, las varianzas son aditivas, la entrada en disparo puede analizarse de modo sencillo, y puede aplicarse la integral de convolución. Por ejemplo, para los recipientes en serie representados en la Fig. 9-14 en los que se conocen las medias y las varianzas de sus curvas E, podemos escribir:

$$\bar{t}_{\text{global}} = \bar{t}_a + \bar{t}_b + \cdots + \bar{t}_n$$

Y

$$\sigma^2_{\text{global}} = \sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \cdots + \sigma_n^2 \tag{9-32}$$

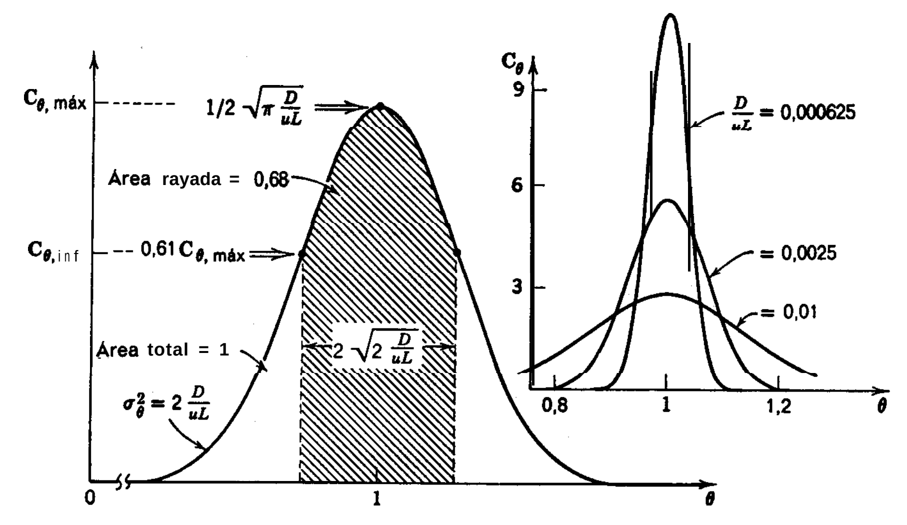


Fig. 413. Relación entre D/uL y la curva adimensional C cuando el grado de dispersión es pequeño, ec. (9-29).

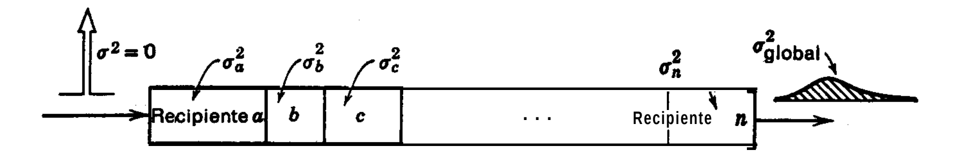


Fig. 9-14. Ejemplo de aditividad de varianzas de las curvas E de los recipientes a, b, . . . , n.

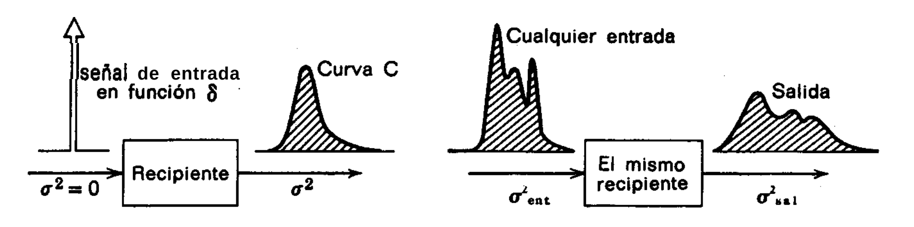


Fig. 9-15. El incremento de la varianza es el mismo en embos casos, o sea $\sigma^2 = \sigma^2_{sal} - \sigma^2_{ent} = \Delta\sigma^2$.

Esta propiedad aditiva de las varianzas permite también tratar cualquier entrada de trazador en disparo, independientemente de su forma, y deducir de ella la **varianza** de la curva **E** (o **C**) del recipiente. Así, con referencia a la Fig. 9-15, si escribimos :

$$\Delta\sigma^2 = \sigma^2_{sal} - \sigma^2_{ent} \tag{9-33}$$

que con la ec. (9-31) nos da

$$\frac{\Delta\sigma^2}{\bar{t}^2} = \Delta\sigma_\theta{}^2 = 2\left(\frac{D}{uL}\right) \tag{9-34}$$

Por consiguiente, independientemente de la forma de la curva de entrada, puede **calcularse** la curva de salida y el valor de D/uL del recipiente.

La bondad del ajuste de este método sencillo **sólo** puede determinarse por comparación con soluciones más exactas pero mucho más complejas. A partir de estas comparaciones se encuentra que el **error** máximo en la estimación de D/uL viene dado por:

$$\text{error} < 5\% \text{ cuando } \frac{D}{uL} < 0.01$$

$$\text{error} < 0{,}5\% \text{ cuando } \frac{D}{uL} < 0{,}001$$

Empleo del modelo de dispersión cuando el grado de dispersión es grande

Cuando la curva del trazador de la Fig. 9-12 cambia significativamente de forma durante el tiempo que pasa por el punto de medida, la curva **obtenida** es asimétrica y presenta una ligera cola. En este caso las características de flujo en

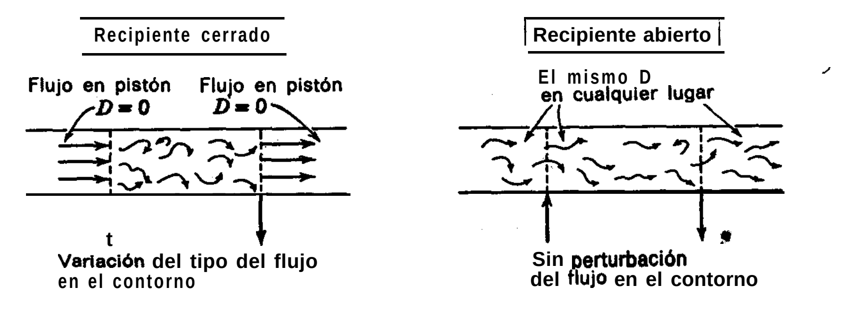


Fig. 916. Dos de las muchas condiciones posibles de contorno para un recipiente con flujo.

el punto de inyección y en el de medida (llamadas condiciones de contorno) influirán sobre la forma de la curva C obtenida. Vamos a considerar brevemente dos de los muchos casos posibles estudiados por los investigadores de este campo: el recipiente cerrado y el recipiente abierto, representados en la Fig. 9-16.

Hemos de indicar que no se han podido obtener expresiones analíticas de las curvas C para condiciones de contorno distintas del recipiente cerrado. Sin embargo, en todos los casos se pueden determinar las medias y las varianzas. Muchos de estos valores han sido publicados por van der Laan (1958).

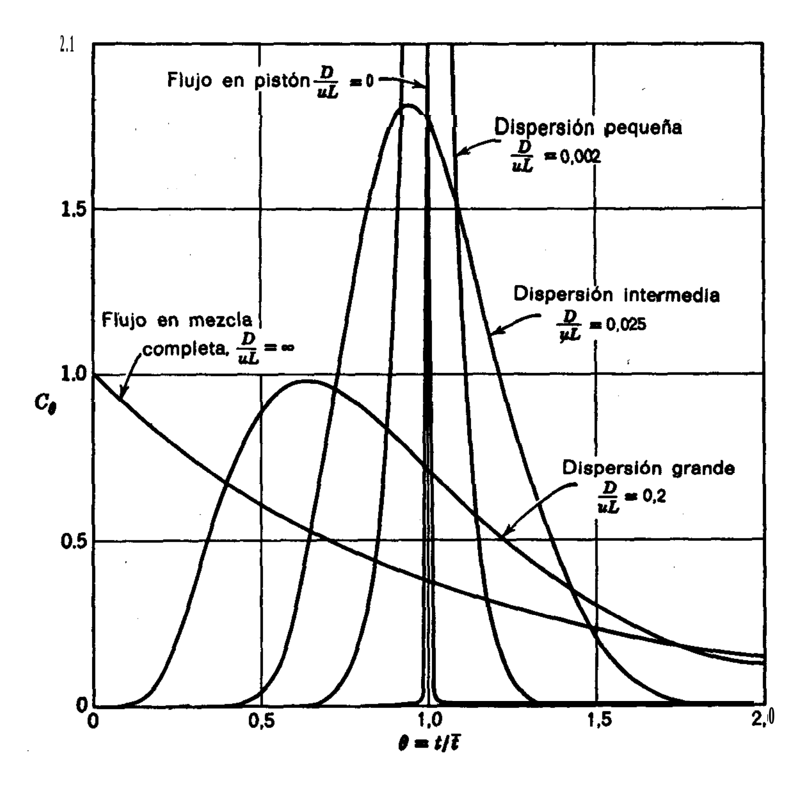


Fig. 417. Curvas C en recipientes cerrados para distintas intensidades de retromezcla predlchae por el modelo de dispersión.

Recipiente cerrado. La Fig. 9-17 muestra la curva C para recipientes cerrados, calculada pa métodos numéricos. Se observa que a medida que aumenta D/uL la curva se va haciendo mas asimetríca. La media y la varianza de esta familia de curvas es:

$$\theta_C = \frac{\bar{t}_C}{\bar{t}} = 1 \qquad (9\text{-}35)$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2\frac{D}{uL} - 2\left(\frac{D}{uL}\right)^2(1 - e^{-uL/D}) \qquad (9\text{-}36)$$

Recipientes abiertos. Este es el único caso en que puede deducirse analíticamente la curva C. Sin embargo, se ha encontrado una nueva complicación debido a que el modo de medir la curva C determinará su forma. Los dos métodos de medida se denominan ***método de flujo y método de muestras múltiples.*** En el primer método se mide el trazador a su paso a través del punto de medida, en el segundo método se recoge el trazador en una serie de pequeños vasos y se determina la cantidad existente en cada uno de ellos. Por estos dos métodos de medida se obtienen curvas C diferentes, lo que constituye un resultado que puede parecer sorprendente.

Pensándolo detenidamente se puede concluir que el método de muestras múltiples se aproxima a las condiciones de contorno de un recipiente cerrado, mientras que el método de flujo está más de acuerdo con el comportamiento del recipiente abierto en el que el flujo no esta perturbado a su paso por el punto de medida. En consecuencia, para los recipientes abiertos consideraremos solamente las ecuaciones correspondientes a las medidas efectuadas por el método de flujo. Estas curvas C vienen dadas por:

$$\mathbf{C}_\theta = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta(D/uL)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/uL)}\right] \qquad (9\text{-}37)$$

con media y varianza

$$\theta_C = \frac{\bar{t}_C}{\bar{t}} = 1 + 2\frac{D}{uL} \qquad (9\text{-}38)$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2\frac{D}{uL} + 8\left(\frac{D}{uL}\right)^2 \qquad (9\text{-}39)$$

La deducción de estas expresiones y la forma de estas curvas están dadas por Levenspiel y Smith (1957).

Para una entrada de trazador en disparo (véase la Fig. 9-15), Aris (1959) demostró que para esta condición de contorno particular se puede escribir con suficiente exactitud:

$$\Delta\sigma_\theta^2 = \frac{\Delta\sigma^2}{\bar{t}^2} = \frac{\sigma^2_{sal} - \sigma^2_{ent}}{\bar{t}^2} = 2\frac{D}{uL} \qquad (9\text{-}34)$$

OBSERVACIONES

Encontramos numerosas dificultades en la aplicación del modelo de dispersión cuando haya de tenerse en cuenta un grado de retromezcla grande.

1. Aumentando la dispersión axial es menos probable que el sistema real satisfaga las hipótesis del modelo de dispersión. Por consiguiente, antes de admitir. que se ajusta a este modelo, hemos de examinar y comparar la curva experimental en toda su extensión, con las predicciones del modelo, para aseguramos de la idoneidad del ajuste.

2. Excepto en los recipientes cerrados, los distintos modos de introducir el trazador (si se efectúa uniformemente en dirección normal al flujo o no) y su medida (en muestras múltiples o en flujo) conducen a curvas C diferentes. Estos dos efectos tienen una gran importancia en el caso de que el flujo sea laminar. Como ejemplos de curvas de trazador extraordinariamente diferentes que pueden obtenerse véase Levenspiel y colaboradores (1970 a, b).

3. En general, la señal que se inyecta en un punto puede no ser la que hemos de medir en ese punto. Una explicación de este hecho aparentemente curioso, es que algún trazador puede moverse a contra corriente y aparecer posteriormente en el punto de inyección. Por consiguiente, se pueden obtener distintas curvas C según *se inyecte* una señal o que se introduzca trazador y *se mida esa* señal; véase Petho (1968).

La bibliografía en este campo es muy amplia y a veces contradictoria, debido principalmente a que unas veces no se indican las hipótesis sobre lo que está ocurriendo en el contorno del recipiente, y otras veces no se dan con suficiente claridad. El tratamiento de las condiciones extremas está lleno de sutilezas matemáticas, como ya hemos indicado, y la aditividad de las varianzas es problemática. Por estas razones hemos de tener sumo cuidado al utilizar el modelo dedispersión cuando el grado de retromezcla es grande, y particularmente si el sistema no es cerrado.

Ejemplo 9-3. Cálculo de D/uL a partir de una curva C

Suponiendo que el recipiente cerrado del ejemplo 9-1 está bien representado por el modelo de dispersión, calcúlese el módulo de dispersión (D/uL) del recipiente.

Solución

Como la curva C para este recipiente es ancha y asimétrica, hemos de suponer que la dispersión es demasiado grande para que pueda emplearse la simplificación que conduce a la Fig. 9-13. Por consiguiente, empezamos con el procedimiento de comparación de varianzas de la ec. (9-36). La varianza de una distribución continua, medida en un número finito de puntos equidistantes, viene dada por las ecs. (9-8) y (9-10). como:

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i}{\sum C_i} - \bar{t}^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i}{\sum C_i} - \left[\frac{\sum t_i C_i}{\sum C_i}\right]^2$$

Empleando los datos originales de la concentración del trazador frente al tiempo, dados en el ejemplo 9-1, resulta:

$$\sum C_i = 3 + 5 + 5 + 4 + 2 + 1 = 20$$

$$\sum t_i C_i = (5 \times 3) + (10 \times 5) + \ldots + (30 \times 1) = 300 \text{ min}$$

$$\sum t_i^2 C_i = (25 \times 3) + (100 \times 5) + \ldots + (900 \times 1) = 5450 \text{ min}^2$$

Por lo tanto

$$\sigma^2 = \frac{5450}{20} - \left(\frac{300}{20}\right)^2 = 47{,}5 \text{ min}^2$$

Y

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = \frac{47{,}5}{(15)^2} = 0{,}211$$

Para un recipiente cerrado, a partir de la ec. (9-36) tenemos:

$$\sigma_\theta^2 = 0{,}211 = 2\frac{D}{uL} - 2\left(\frac{D}{uL}\right)(1 - e^{-uL/D})$$

Despreciando el segundo término del segundo miembro, tenemos en primera aproximación:

$$\frac{D}{uL} \cong 0{,}106$$

Teniendo en cuenta el término que despreciamos anteriormente, y operando por tanteo, resulta:

$$\frac{D}{uL} = 0{,}120$$

Nuestra suposición inicial ha sido correcta: Este valor de D/uL es muy distinto del límite en que la curva puede considerarse aproximadamente como una gausiana.

Ejemplo 9-4. cálculo de D/uL a partir de una curva F

Von Rosenberg (1956) estudió el desplazamiento del benceno por el n-butirato en una columna de relleno de 38 mm de diámetro y 1.22 m de longitud. La fracción de n-butirato en la corriente de salida se determinó midiendo el índice de refracción. Representada la curva del tiempo frente a la fracción de n-butirato, se encontró que tenía forma de S; ésta es la curva F y se representa en la Fig. 9-E4a para la experiencia con el caudal más bajo, para' la cual u $= 6{,}65 \cdot 10^{-6}$ m/s (que corresponde aproximadamente a 60 cm/día). Calcúlese el modulo de dispersión del recipiente para este sistema.

Solución En lugar de determinar la curva C, tomando las pendientes de la curva F y observando después la amplitud de esta curva, utilizaremos una simplificación, que puede emplearse cuando D/uL es pequeño.

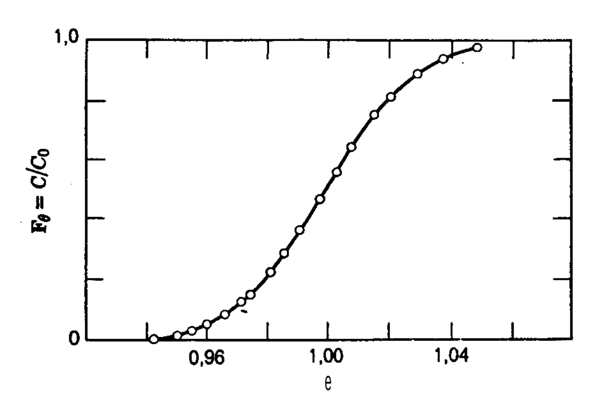


Fig. 9-E4a. Según von Rosenberg (1956).

Cuando D/uL es pequeño, la curva C se aproxima a la normal de la ec. (9-29). Si ocurre esto, la curva F correspondiente, representada sobre un papel de probabilidades, da una línea recta. Representando los datos de la curva F original sobre el papel de probabilidades, observamos que se aproxima a una recta, tal como se indica en la Fig. 9-E4 *b*.

El cálculo de la varianq, y en consecuencia el de D/uL, a partir dé la gráfica de probabilidades es sencillo, si tenemos en cuenta la siguiente propiedad de una curva normal: una desviación tipo σ, a cada lado del valor medio de la curva, incluye el 68 % del área total contenida bajo la curva.

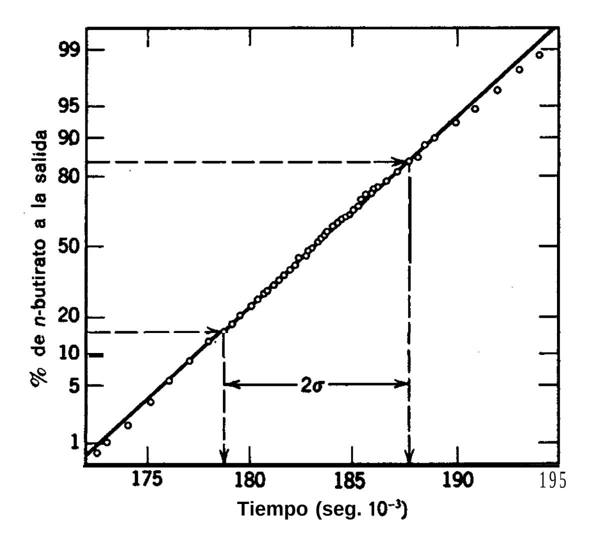


Fig. 9-E4b. Según Levenspiel y Smith (1957).

De aquí que los puntos que representan el 16 % y el 84 % del Brea bajo la curva F, difieren en dos desviaciones tipo. El 84 % corta a la recta en 187 750 seg, y el 16 % en 178 550 seg; su diferencia es 9 200 seg, que se toma como el valor de dos desviaciones tipo. Por consiguiente, la desviación típica es:

$$\sigma = 4600 \text{ seg}$$

Si queremos hallar D necesitamos espresar esta desviación típica en unidades adimensionales de tiempo. Por lo tanto:

$$\sigma_\theta = \frac{\sigma}{\bar{t}} = (4600 \text{ seg})\left(\frac{6{,}65 \times 10^{-6} \text{ m/seg}}{1{,}22 \text{ m}}\right) = 0{,}0252$$

Entonces, la **varianza** es:

$$\sigma_\theta^2 = (0{,}0252)^2 = 0{,}00064$$

y a partir de la ec. (9-31):

$$\frac{D}{uL} = \frac{\sigma_\theta^2}{2} = 0{,}00032$$

Obsérvese que el valor de D/uL es inferior a 0,01, lo que justifica el empleo de la aproximación normal para la curva C, y el procedimiento empleado.

Ejemplo 9-5. Cálculo de D/uL a partir de ana entrada en disparo

Se ha de calcular el módulo de dispersión en un reactor de lecho fijo relleno de pastillas de catalizador de 0,625 cm, para lo cual se han realizado experiencias con trazador en e! aparato representado en la Fig. 9-E5.

El catalizador está distribuido al azar sobre un tamiz, dispuesto en un tubo vertical en el que alcanza la altura de 120 cm. El fluido circula en sentido descendente a través del relleno; el trazador radioactivo se inyecta directamente en pulsación encima del relleno, y se toman las señales de salida con contadores Geiger en dos secciones separadas 90 cm.

Los datos siguientes corresponden a una experiencia concreta: fracción hueca del relleno = 0,4; velocidad superficial del fluido (basada en el tubo vacío) = 1,2 cm/seg; las varianzas de las señales de salida son $\sigma_1^2 = 39$ seg² y $\sigma_2^2 = 64$ seg². Calcúlese $D/\mu L$.

Solución. Bischoff y Levenspiel (1962) han demostrado que se mantienen las condiciones de contorno de los recipientes abiertos cuando las medidas se efectúan a una distancia dentro del lecho superior a 2 o 3 veces el diámetro de la partícula. Este es nuestro caso ya que las medidas se han efectuado a una distancia de 15 cm dentro del lecho. En consecuencia esta experiencia corresponde a una entrada en disparo en un recipiente abierto para la que se cumple la ec. (9-34). Por consiguiente:

$$\Delta\sigma^2 = \sigma_2^2 - \sigma_1^2 = 64 - 39 = 25 \text{ seg}^2$$

y en forma adimensional:

$$\Delta\sigma_\theta^2 = \Delta\sigma^2\left(\frac{v}{V}\right)^2 = (25 \text{ seg}^2)\left[\frac{1{,}2 \text{ cm/seg}^2}{(90 \text{ cm})(0{,}4)}\right]^2 = \frac{1}{36}$$

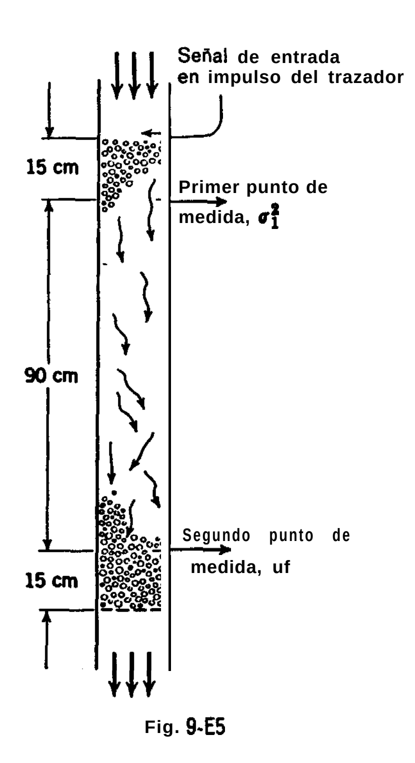


Fig. 9-E5

resultando para el módulo de dispersión:

$$\frac{D}{uL} = \frac{\Delta\sigma_\theta^2}{2} = \frac{1}{72}$$

Determinación experimental de la intensidad de la mezcla de fluidos

Se demuestra experimentalmente que el modelo de dispersión representa de modo satisfactorio el flujo en lechos de relleno y el flujo turbulento en tubos. En estos casos la intensidad de la dispersión medida por D/ud se correlaciona con las propiedades del sistema (véanse las Figs. 9-18 y 9-20). Sin embargo, este modelo solamente representa el flujo laminar en tubos cuando son lo suficientemente largos para que el trazador inyectado en impulso alcance uniformidad radial, que en el caso de líquidos puede necesitar un tubo bastante largo. En la Fig. 9-19 se mues-

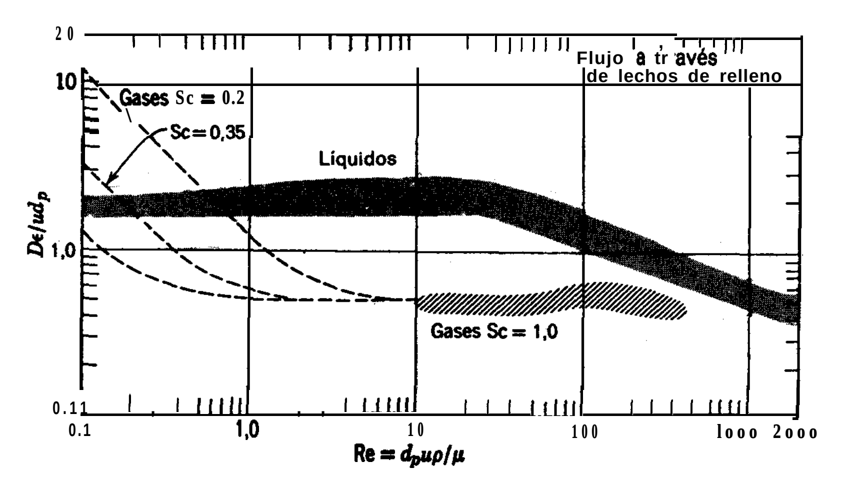


Fig. 418. Determinación experimental de la dispersión de fluidos que circulan con velocidad axial media u a través de lechos de relleno; construida a partir de los datos de Bischoff (1981).

tran estos resultados. Obsérvese que para flujo laminar la difusión molecular tiene un gran efecto sobre la dispersión; a caudales bajos la promueve mientras que a caudales altos ejerce el efecto contrario.

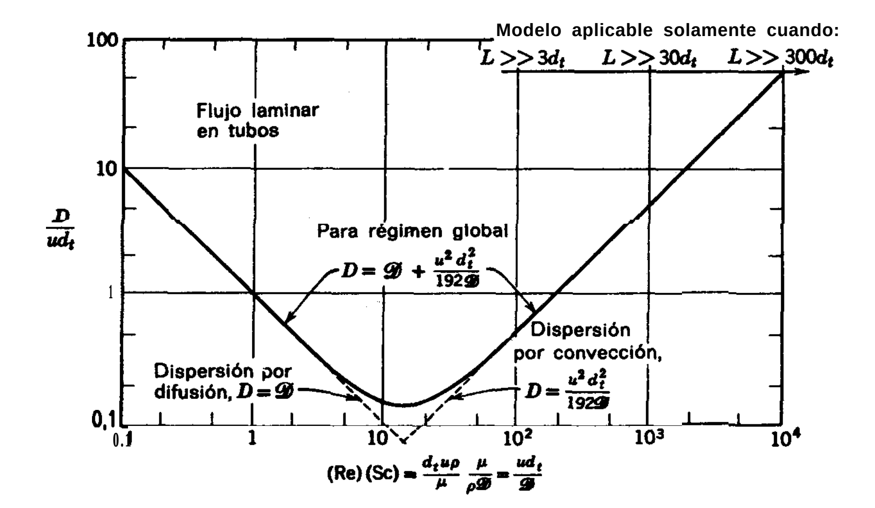


Fig. 9-19. Correlación para la dispersión de flujo laminar en tubos; construida a partir de los datos de Taylor (1953, 1954a) y Aris (1958).

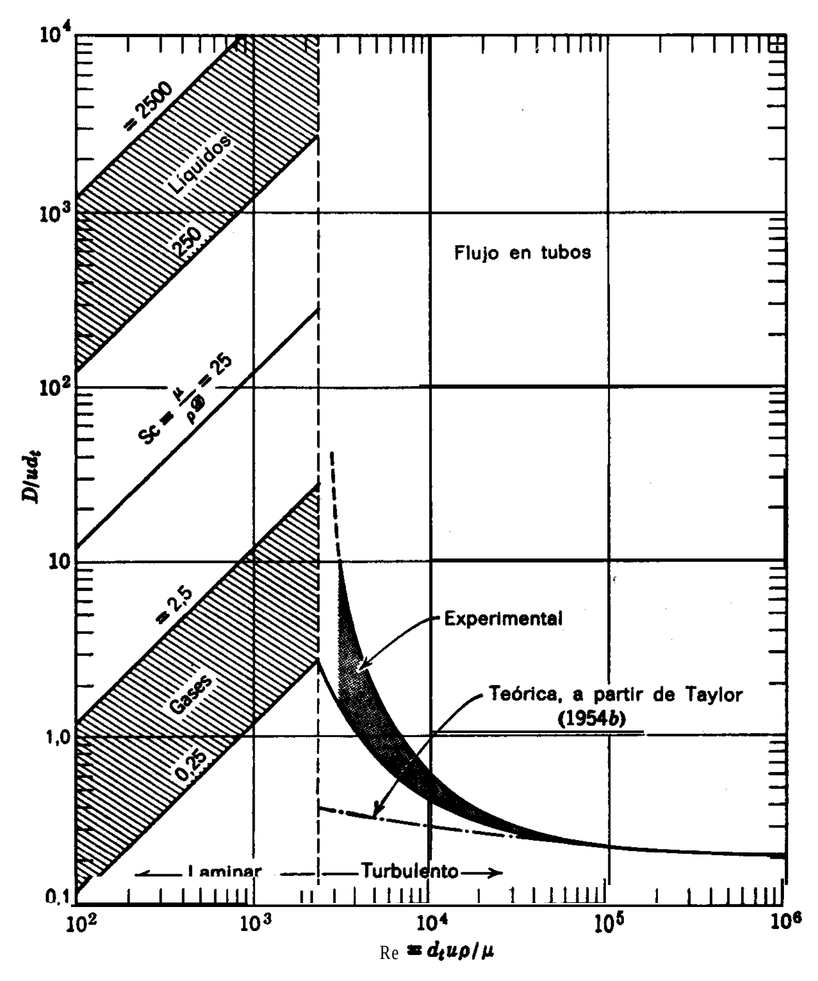


Fig. 9-20. Correlación pera la dispersión de fluidos que circulan por tubos. Adaptada de Levenspiel (1958).

Se dispone de correlaciones análogas a éstas (o pueden obtenerse) para flujo en lechos de sólidos porosos y/o adsorbentes, en serpentines, en conductos flexibles, para flujo pulsante, para flujo no newtoniano, etc.

El módulo de dispersión del recipiente o reactor es simplemente el producto de la intensidad de dispersión, determinada gráficamente, por el factor geométrico del reactor, es decir:

$$\frac{D}{uL} = \begin{pmatrix}\text{Intensidad}\\ \text{de}\\ \text{dispersión}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{Factor}\\ \text{geométrico}\end{pmatrix}$$

$$= \left(\frac{D}{ud}\right)\left(\frac{d}{L}\right)$$

siendo d la longitud característica empleada en las gráficas.

Reacción química y dispersión

Todo el planteamiento anterior nos ha permitido calcular la dispersión por el módulo adimensional D/uL. Veamos ahora cómo afecta a la conversión en los reactores.

Consideremos el flujo estacionario en un reactor químico de longitud L, a través del cual circula un fluido con velocidad constante u, y en el cual el material se mezcla axialmente con un coeficiente de dispersión D. Consideremos que la reacción es de orden n del tipo:

$$A \rightarrow \text{productos}, \quad -r_A = kC_A^n$$

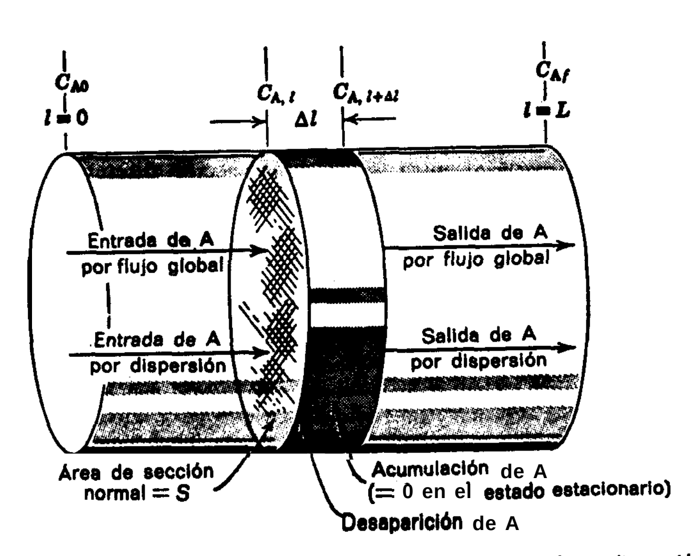


Fig. 9-21. Variables pera un reactor cerrado en el que hay reacción y dispersión.

Refiriéndonos a la sección elemental del reactor, como se indica en la Fig. 9-21, un balance de materia para cualquier componente de la reacción, conduce a:

$$\text{Entrada} = \text{Salida} + \text{Desaparición por reacción} + \text{Acumulación} \qquad (4\text{-}1)$$

y para el componente A será:

$$(\text{sal-ent})_{\text{flujo global}} + (\text{sal-ent})_{\text{dispersión axial}} + \begin{pmatrix}\text{desaparición}\\ \text{por reacción}\end{pmatrix} + (\text{acumulación}) = 0 \qquad (9\text{-}40)$$

Expresando cada uno de los términos en moles de A/tiempo, tenemos:

$$\text{entrada por flujo global} = \left(\frac{\text{moles A}}{\text{volumen}}\right)\begin{pmatrix}\text{caudal}\\ \text{volumétrico}\end{pmatrix}$$

$$= \left(\frac{\text{moles A}}{\text{volumen}}\right)\begin{pmatrix}\text{velocidad}\\ \text{del flujo}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{área de la}\\ \text{sección normal}\\ \text{al flujo}\end{pmatrix}$$

$$= C_{A,l}uS$$

$$\text{salida por flujo global} = C_{A,l+\Delta l}uS$$

$$\text{entrada por dispersión axial} = \frac{dN_A}{dt} = -\left(DS\frac{dC_A}{dl}\right)_l$$

$$\text{salida por dispersión axial} = \frac{dN_A}{dt} = -\left(DS\frac{dC_A}{dl}\right)_{l+\Delta l}$$

$$\text{desaparición por reacción} = (-r_A)V = (-r_A)S\,\Delta l$$

Obsérvese la diferencia entre estos balances de materia y los que hemos hecho para reactores ideales en el capítulo 5; aquí incluimos dos nuevos términos (los de dispersión), ya que el material entra y sale de la sección diferencial, no sólo por flujo global sino también por dispersión. Sustituyendo estos términos en la ec. (9-40) y dividiendo por $S\,\Delta l$, tenemos:

$$u\frac{(C_{A,l+\Delta l} - C_{A,l})}{\Delta l} - D\frac{\left[\left(\frac{dC_A}{dl}\right)_{l+\Delta l} - \left(\frac{dC_A}{dl}\right)_l\right]}{\Delta l} + (-r_A) = 0$$

Ahora bien, de acuerdo con el cálculo de límites, para cualquier magnitud Q que es una función continua de l, se cumple que:

$$\lim_{l_2 \to l_1} \frac{Q_2 - Q_1}{l_2 - l_1} = \lim_{\Delta l \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta l} = \frac{dQ}{dl}$$

Como $\Delta l \rightarrow 0$. en el límite tenemos:

$$u\frac{dC_A}{dl} - D\frac{d^2C_A}{dl^2} + kC_A{}^n = 0 \tag{9-41a}$$

En forma adimensional, haciendo z = l/L y $\tau = \bar{t} = L/u = V/v$, esta expresión se convierte en :

$$\frac{D}{uL}\frac{d^2C_A}{dz^2} - \frac{dC_A}{dz} - k\tau C_A{}^n = 0 \tag{9-41b}$$

o en función de la conversión fraccional:

$$\frac{D}{uL}\frac{d^2X_A}{dz^2} - \frac{dX_A}{dz} + k\tau C_{A0}^{n-1}(1 - X_A)^n = 0 \tag{9-41c}$$

Observamos que la conversión fracciona1 del reactante A a'su paso a través del reactor, esta **regida** por tres módulos adimensionales: el módulo de reacción $k\tau C_{A0}^{n-1}$, el módulo de dispersión D/uL, y el orden de reacción, n.

Reacción de primer **orden.** Wehner y Wilhelm (1956) han resuelto analíticamente la **ec. (9-41),** para reacciones de primer orden. Para recipientes con cualquier tipo de condiciones de entrada y salida, la solución es:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A = \frac{4a \exp\left(\frac{1}{2}\frac{uL}{D}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{a}{2}\frac{uL}{D}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{a}{2}\frac{uL}{D}\right)} \tag{9-42}$$

donde

$$a = \sqrt{1 + 4k\tau(D/uL)}$$

La Fig. 9-22 es una representación gráfica **fácilmente** manejable de esta **ecuación,** que se ha construido combinando las ecs. (9-42) y **(5-17);** permite la comparación de los **tamaños** de reactores para flujo en pistón y flujo disperso en pistón.

Para *pequeñas desviaciones de flujo en pistón* D/uL **se** hace pequeño, la curva E se aproxima a una gausiana y, por consiguiente, desarrollando en serie las exponenciales y despreciando los términos de orden elevado, la **ec.** (9-42) se reduce a:

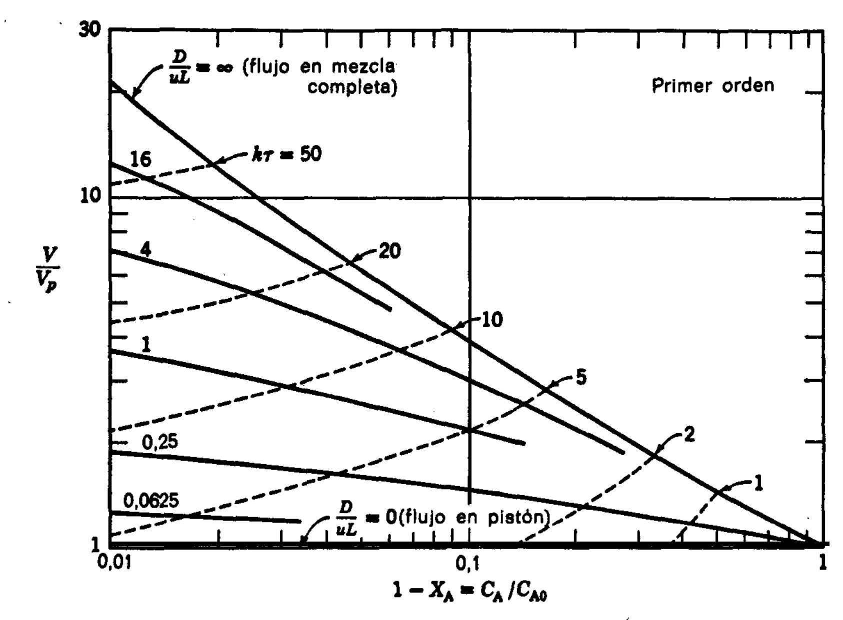


Fig. 422. Comparación entre loe reactores reales y de flujo en' pistón para la reacción de primer orden A → productos, suponiendo despreciable la expansión; e partir de loe datos de Levenspiel y Bischoff (1959, 1961).

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp\left[-k\tau + (k\tau)^2 \frac{D}{uL}\right] \tag{9-43}$$

$$= \exp\left[-k\tau + \frac{k^2\sigma^2}{2}\right] \tag{9-44}$$ *

Las ecs. (9-43) y (5-17) sirven para comparar el funcionamiento de los reactores reales que se aproximan al flujo en pistón con los reactores de flujo en pistón. Por consiguiente, la relación de tamaños para conversiones idénticas viene dado por:

$$\frac{L}{L_p} = \frac{V}{V_p} = 1 + (k\tau)\frac{D}{uL} \qquad \text{para la misma } C_A, \tag{9-45}$$

mientras que la relación de concentraciones de salida para reactores del mismo tamaño viene dada por:

$$\frac{C_A}{C_{Ap}} = 1 + (k\tau)^2 \frac{D}{uL} \qquad \text{para el mismo } V \tag{9-46}$$

* Hemos de indicar que la ec. (9-44) se aplica a cualquier RTD gausiana con varianza σ^2.

Reacciones de orden **n.** La Fig. (9-23) es la representación gráfica de la solución de la **ec.** (9-41) para reacciones de segundo orden en recipientes cerrados. Se emplea de modo análogo a la gráfica correspondiente a reacciones de primer orden. Para determinar el funcionamiento de un reactor, en caso de reacciones de orden distinto a uno y dos, se pueden efectuar extrapolaciones o interpolaciones entre las Figs. 9-22 y 9-23. Por otra parte, para **pequeñas** desviaciones de flujo en pistón y cualquier **cinética,** Pasquon y Dente (1962) han deducido la siguiente expresión :

$$C_A - C_{Ap} = \frac{D}{uL} r_{Ap}\tau \ln \frac{r_{Ap}}{r_{A0}} \qquad (9\text{-}47)$$

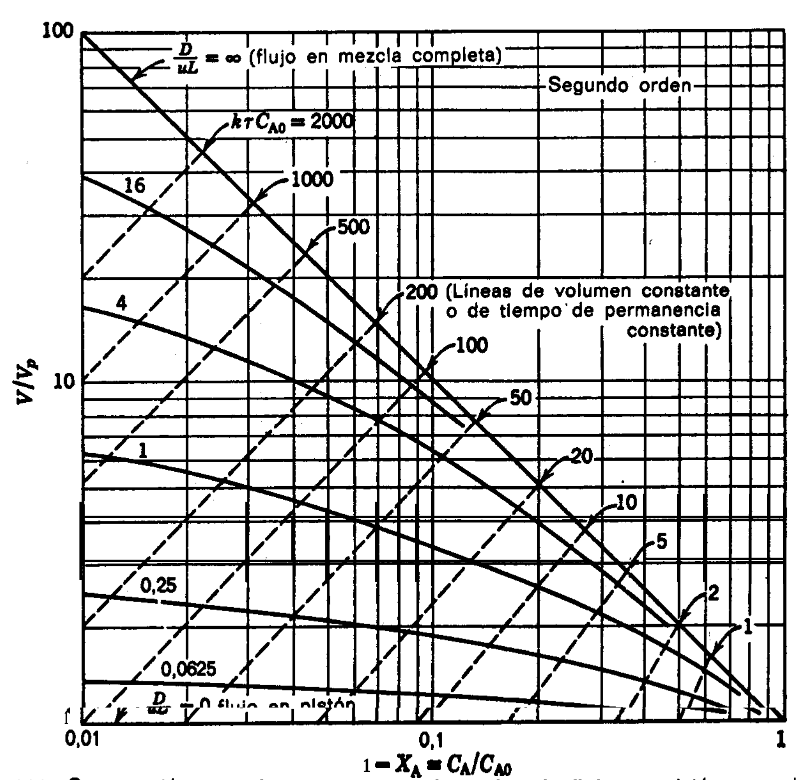


Fig. 923. **Comparación** entre loe reactores reales y los de flujo en pistón para las reacciones de segundo orden

A + B → Productos $C_{A0} = C_{B0}$
2A → Productos

suponiendo despreciable la **expansión**; a partir de loa datos da **Levenspiel** y **Bischoff** (1959. 1961)

donde r_{A0} y r_{Ap} son las velocidades a la entrada y a la salida de un reactor de flujo en pistón con el mismo τ 0 L que el reactor real.

Para reacciones de orden n esta expresión se reduce a:

$$\frac{C_A}{C_{Ap}} = 1 + n \frac{D}{uL} (kC_{A0}^{n-1}\tau) \ln \frac{C_{A0}}{C_{Ap}} \tag{9-48}$$

Obsérvese que para reacciones de orden cero la retromezcla no afecta al funcionamiento del reactor.

Extensiones. Para reacciones múltiples de tipo consecutivo, hoy no se dispone de una representación gráfica sencilla de los efectos de la dispersión sobre la distribución de los productos y el tamaño del reactor. Tichacek (1963) dedujo ecuaciones que tienen en cuenta este efecto, y demostró que, para los sistemas que se desvían ligeramente del flujo en pistón, es decir, cuando D/uL es menor que 0,05, la disminución fracciona1 en la cantidad máxima de producto intermedio formado viene dada aproximadamente por el mismo valor de D/uL.

Una expansión o una contracción molar grande influyen sobre el funcionamiento del reactor predicho; Douglas y Bischoff (1964) han evaluado este efecto por métodos numéricos para reacciones de distintos tipos.

De los tres tipos de reactores empleados mas corrientemente en la industria: tubulares, de lecho de relleno y de lecho fluidizado, solamente los dos primeros presentan un marcado comportamiento no isotérmico, que ha de tenerse en cuenta en el diseño. Para estos dos tipos de reactores, el modelo de dispersión con la dispersión axial y la radial, tanto para la materia como para el calor, constituye el mejor método de que se dispone en la actualidad para la determinación aproximada del comportamiento real. Himmelblau y Bischoff (1968), evaluaron los distintos modelos de dispersión que pueden emplearse en este caso, y también encontraron relaciones generales para la dispersión radial y la axial de materia y calor en varios sistemas.

Ejemplo%. Cálculo de la conversión a partir del modelo de dispersión

Repítase el ejemplo 9-2 suponiendo que el modelo de dispersión es una buena representación del flujo *en* el reactor. Compárense las conversiones calculadas por los *dos métodos y coméntense.*

Solución

Igualando el valor experimental enwntrado Para la varianza, wn el correspondiente al modelo de dispersión calculada en el ejemplo 9-3:

$$\frac{D}{uL} = 0{,}12$$

La conversión en el reactor real se deduce de la Fig. 9-22. Para ello, desplazándonos a lo largo de la línea $k\tau$=(0,307) (15)=4,6 desde C/C_0=0,01 hasta D/uL=0,12, encontramos que la fracción de reactante no convertido es, aproximadamente:

$$\frac{C}{C_0} = 0{,}035, \qquad 0 \quad 3{,}5\ \%$$

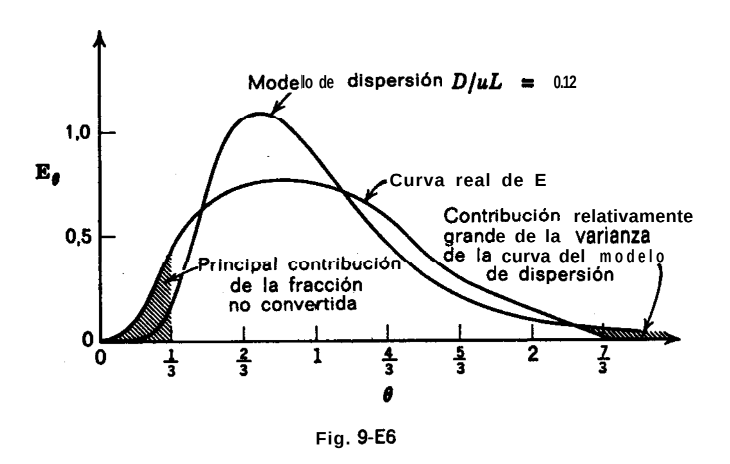


Fig. 9-E6

La Fig. 9-E6 muestra que, excepto en la zona final de la cola, la curva del modelo de dispersión tiene fundamentalmente una tendencia central superior a la de la curva real. Por otra parte, la curva real tiene más material de vida corta que sale del recipiente. Como esto contribuye a que haya más reactante que permanezca sin convertir, el resultado:

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_{\text{real}} = 4{,}7\% > \left(\frac{C}{C_0}\right)_{\substack{\text{modelo de}\\ \text{dispersión}}} = 3{,}5\%$$

era de esperar.

MODELO DE TANQUES EN SERIE

Además del modelo de dispersión, el modelo de tanques en serie es el otro modelo de un parámetro de aplicación más extendida para representar el flujo no ideal. En este modelo se supone que el reactor puede representarse por varios tanques de mezcla completa ideal del mismo tamaño en serie, y el único parámetro es el número de tanques.

Puede obtenerse fácilmente la curva C o E y sus momentos, puesto que no se presentan los problemas de fijar las condiciones de contorno, ni los del modo de inyectar y medir el trazador. Así, para un solo tanque tenemos:

$$\bar{t}_i\mathbf{E} = e^{-t/\bar{t}_i}, \qquad N = 1$$

para dos ‘tanques se calcula por distintos métodos (por un balance de materia, empleando la integral de convolución o las transformadas de **Laplace)** que:

$$\bar{t}_i \mathbf{E} = \frac{t}{\bar{t}_i} e^{-t/\bar{t}_i}, \qquad N = 2 \tag{9-49}$$

y **análogamente** para *N* tanques en serie, resulta:

$$\bar{t}_i \mathbf{E} = \left(\frac{t}{\bar{t}_i}\right)^{N-1} \frac{1}{(N-1)!} e^{-t/\bar{t}_i} \tag{9-50a}$$

$$\text{E,,} = \bar{t}_i \mathbf{E} = \frac{\theta_i^{N-1}}{(N-1)!} e^{-\theta_i} \tag{9-50b}$$

$$\mathbf{E}_\theta = (N\bar{t}_i)\mathbf{E} = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} \tag{9-50c}$$

---

siendo

$\bar{t}_i$ = tiempo medio de residencia por cada tanque

$\bar{t} = N\bar{t}_i$, tiempo medio de residencia en el conjunto de *N* tanques

$\theta_i = t/\bar{t}_i = Nt/\bar{t}$

$\theta = t/\bar{t} = t/N\bar{t}_i$

En la Fig. 9-24 se representan estas curvas, y se encuentra que su media y **varianza** vienen dadas por:

$$\bar{t} = N\bar{t}_i, \qquad \sigma^2 = \text{Ni,'} = \frac{\bar{t}^2}{N} \tag{9-51a}$$

$$\bar{t}_{\theta_i} = N, \qquad \sigma_{\theta_i}^2 = N \tag{9-51b}$$

$$\bar{t}_\theta = 1, \qquad \sigma_\theta^2 = \frac{1}{N} \tag{9-51c}$$

Fig. 9-24. Curvas RTD para el modelo de tanques en serie, ec. (9-50)

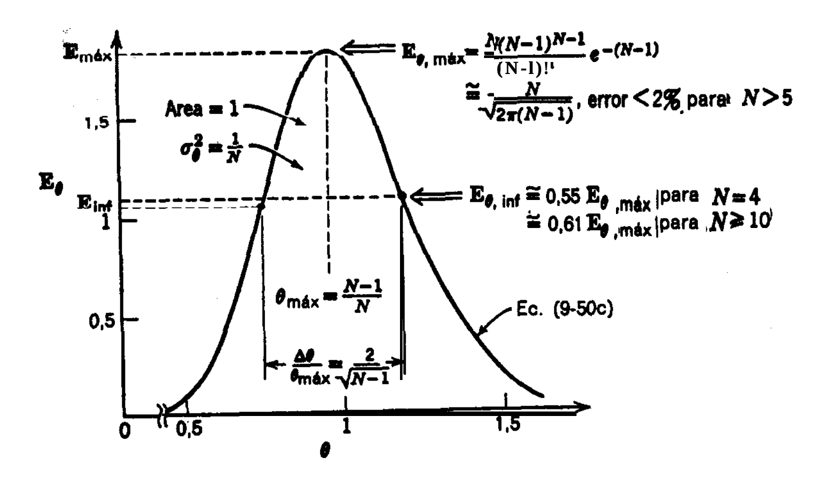


Fig. 9-25. Propiedades de la curva RTD para el modelo de tanques en serie.

En la Fig. 9-25 se indican algunas propiedades de estas curvas utilizadas para calcular el valor del parámetro; es decir, N puede calcularse a partir del máximo, de la distancia entre los puntos de inflexión, o la varianza de la curva C.

A medida que aumenta N la curva RTD se va haciendo más simétrica, aproximándose a la curva normal de la Fig. 9-13. Comparando estas dos curvas se puede relacionar el modelo de tanques en serie con el modelo de dispersión.

En este modelo puede emplearse con seguridad la propiedad aditiva de las varianzas y la integral de convolución; por consiguiente, si tenemos N_1 tanques en serie y le añadimos N_2 tanques, también en serie, tenemos:



$$\sigma_{N_1}^2 + \sigma_{N_2}^2 = \sigma^2_{N_1+N_2} \qquad (9\text{-}52)$$

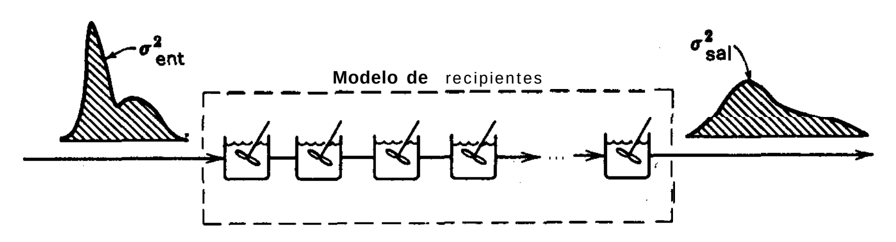


Fig. 9-26. Para cualquier entrada en disparo del trazador la ec. (9-63) relaciona la entrada, la salida y el número de tanques.

Si introducimos una señal de trazador en disparo en los N tanques representados en la Fig. 9-26, a partir de la ec. (9-51) tenemos:

$$\Delta\sigma^2 = \sigma^2_{sal} - \sigma^2_{ent} = \frac{\bar{t}^2}{N} \qquad (9\text{-}53)$$

Cálculo de la conversión con el modelo de tanques en serie

En el capítulo 6 calculamos la conversión en reactores de flujo de mezcla completa en serie y aquel análisis se aplica directamente a este modelo. Así en las Figs. 6-5 y 6-6 se compara el diseño para este modelo de flujo con el diseño para flujo en pistón.

Para valores grandes de N, es decir cuando la desviación del flujo en pistón es pequeña, las expresiones de diseño para reacciones de primer orden se reducen a:

$$\frac{V_{N\text{tanques}}}{V_{\text{pistón}}} = 1 + \frac{k\tau}{N} \tag{9-54}$$

Y

$$\frac{C_{A,N\text{tanques}}}{C_{A,\text{pistón}}} = 1 + \frac{(k\tau)^2}{N} \tag{9-55}$$

Ampliaciones

Debido a la independencia de las etapas (en el sentido considerado al principio de este capítulo) es fácil deducir lo' que le ocurrirá a la curva C cuando aumenta o disminuye el número de tanques. Por consiguiente, este modelo resulta útil para el tratamiento de flujo con recirculación y de sistemas cerrados con recirculación. Vamos a considerar brevemente estas aplicaciones.

Sistemas cerrados con recirculación. Si introducimos una señal 6 en un sistema de N etapas, como se indica en la Fig. 9-27, la respuesta es la medida de la

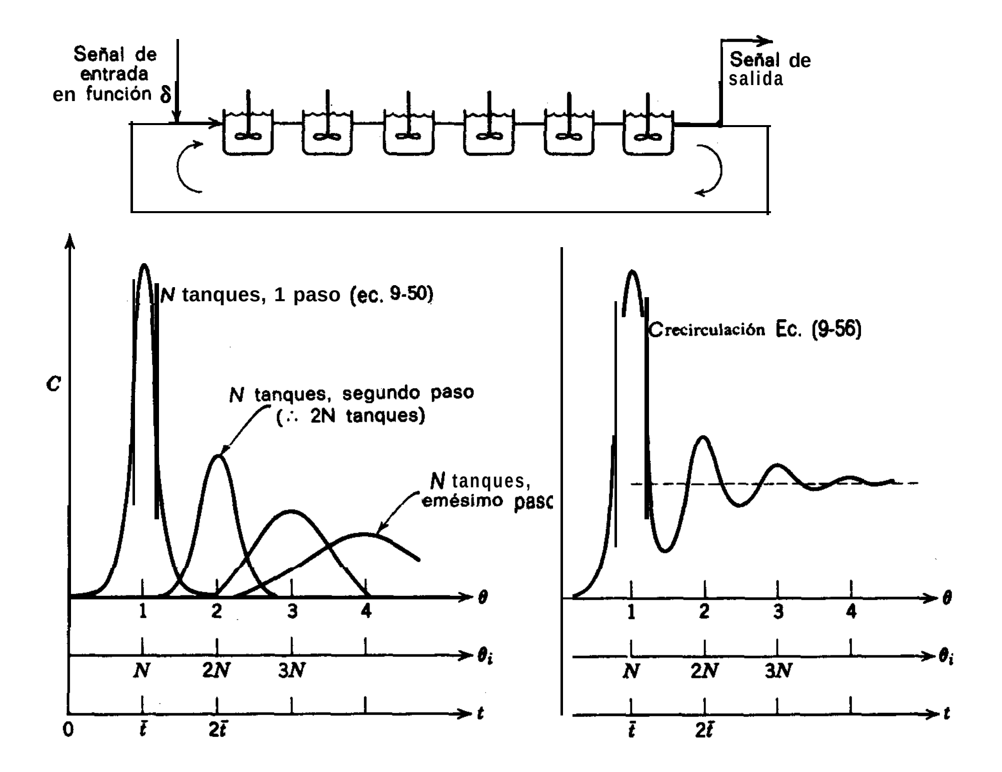


Fig. 9-27. Señal del trazador en un sistema con recirculación.

concentración del trazador cuando fluye por primera vez, por segunda vez, etc. En otras palabras, se mide el trazador cuando ha pasado a través de N etapas, de 2N etapas, etc. Realmente mide la superposición de todas las señales.

Para obtener la señal de salida de este sistema se suman las contribuciones del primer paso, del segundo, etc. Si m es el número de pasos, a partir de la ec. (9-50) tenemos :

$$\bar{t}_i C = e^{-t/\bar{t}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(t/\bar{t}_i)^{mN-1}}{(mN-1)!} \tag{9-56a}$$

$$C_{\theta_i} = e^{-\theta_i} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\theta_i^{mN-1}}{(mN-1)!} \tag{9-56b}$$

$$C_{\theta} = Ne^{-N\theta} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(N\theta)^{mN-1}}{(mN-1)!} \tag{9-56c}$$

En la Fig. 9-27 se representa la curva C resultante. Como ejemplo de aplicación de la forma desarrollada de la ec. (9-56), tenemos para cinco tanques en serie:

$$C_{\theta_i} = e^{-\theta_i}\left(\frac{\theta_i^4}{4!} + \frac{\theta_i^9}{9!} + \frac{\theta_i^{14}}{14!} + \cdots\right)$$

en la que los términos entre paréntesis representan la señal del trazador después del primer paso, del segundo paso, etc.

Los sistemas con recirculación también pueden representarse adecuadamente por el modelo de dispersión (véase van der Vusse [1962], Voncken et al. [1964], y Harrel y Perona [1968]). La aproximación que hemos de emplear es simplemente cuestión de gusto, estilo y apreciación.

Recirculación con flujo a través del sistema. Una recirculación relativamente rápida, comparada con el flujo global a través del sistema, actúa como un gran tanque con agitación; por consiguiente, la señal observada del trazador es simplemente la superposición de la señal de salida de recirculación y la señal de salida exponencial descendente de un tanque ideal con agitación, como se representa en la Fig. 9-28.

Esta forma de curva se encuentra en sistemas cerrados con recirculación en los que el trazador decae y se elimina por un proceso de primer orden, o en sistemas en los que se emplean trazadores radioactivos. Las experiencias en organismos vivos dan este tipo de superposición debido a que el sistema elimina continuamente el trazador.

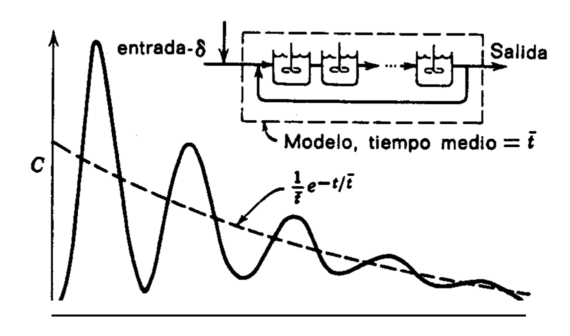


Fig. 9-28. Recirculación con poco flujo a través del eisteme.

Ejemplo 9-7. Cálculo de la conversión a partir del modelo de tanques en serie

Repítase el ejemplo 9-2, suponiendo que el modelo de tanques en serie representa adecuadamente el flujo en el reactor. Compárese el porcentaje de reactante no convertido calculado por este método con el calculado con el modelo de dispersión (3,5 % del ej. 9-6) y con el método directo (4,7 % del ej. 9-2).

Solución. A partir de los datos (véase el ej. 9-3) resulta:

$$\sigma_\theta^2 = 0,211$$

Igualando las varianzas, de la ec. (9-37), resulta:

$$N = \frac{1}{\sigma_\theta^2} = \frac{1}{0,211} = 4,76$$

Por consiguiente, el reactor se comporta como un sistema de 4,76 reactores de igual tamaño de mezcla completa, en serie. La conversión para este sistema, se indica en la Fig. 6-5, o puede calcularse por la ec, (6-6). Entonces, para $k\tau = 0,307 \cdot 15 = 4,6$ calculamos que la fracción no convertida es:

$$\frac{C}{C_0} = 0,040 = 4,0 \%$$

La explicación de este valor bajo, cuando se compara con el encontrado con el método directo del 4,7 %, es la misma que la dada para el valor más bajo, 3,5 %, del modelo de dispersión (véase el ejemplo 9-6).

La diferencia entre los valores del modelo de tanques en serie y el modelo de dispersión, se explica, en ambos casos, por la diferencia en la forma de las curvas **E,** y Por la incertidumbre en la lectura de la conversión en la Fig. 9-22.

MODELOS COMBINADOS

Cuando los modelos de un solo parámetro no representan satisfactoriamente las desviaciones del flujo ideal en pistón o en mezcla completa, hemos de ensayar modelos más complicados. En estos modelos se supone que el reactor real está constituido por una serie de regiones (de flujo en pistón, de flujo disperso en pistón, de flujo en mezcla completa, de aguas muertas) interconectadas entre sí de distintas formas (flujo en bypass. flujo con recirculación. o flujo cruzado).

El término aguas muertas se refiere a la porción de fluido contenida en el recipiente con un movimiento relativo lento, y que a veces, como idealización, se supone que está completamente estancado.

En la Fig. 9-29 se representan los tipos sencillos de estos modelos, y puede observarse que las curvas son diferentes y se distinguen unas de otras. Esta propiedad sugiere un método para caracterizar flujos desconocidos, y de hecho se emplea para diagnosticar flujos **anómalos** en los recipientes, como veremos mas adelante.

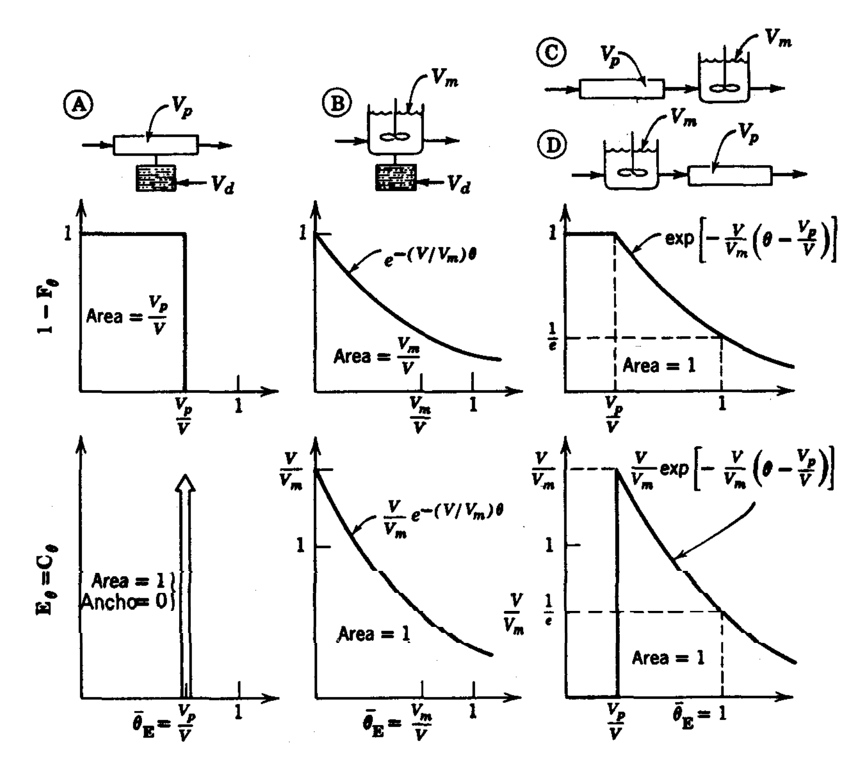


Fig. 9-29. Modelos sencillos de flujos y sus curvas de respuesta del trazador.

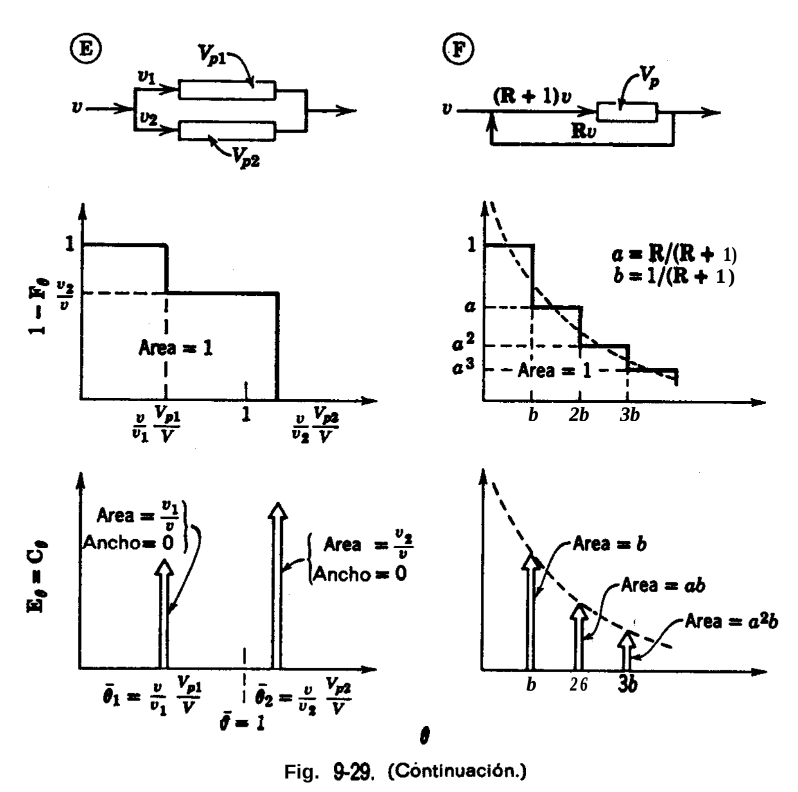


Fig. 9-29. (Continuación.)

A continuación consideramos algunos de los numerosos modelos de varios parámetros que se han utilizado para representar reactores reales, que van desde lechos de percolación hasta reactores de chorro y lechos fluidizados.

Modelos empleados para desviaciones pequeñas de flujo en pistón y colas largas

Porción simétrica en tomo al máximo. En muchos casos (un líquido en un lecho de percolación, en cromatografía, y en lechos de relleno de sólidos porosos y/o adsorbentes) encontramos una curva RTD simétrica de tipo gausiano que presenta una amplia cola. Este tipo de curva se explica admitiendo que parte del fluido queda retenido por adsorción sobre la superficie del sólido, ocluido en los poros, o detenido en las múltiples y pequeñas regiones estancadas existentes en los puntos de contacto del sólido. Se han desarrollado numerosos modelos que se ajustan a este comportamiento, y en la Fig. 9-30 se representan algunos de ellos.

Al examinar estos modelos se observa que los modelos H e I son casos especiales del modelo G. para un número infinito de tanques en serie, mientras que el

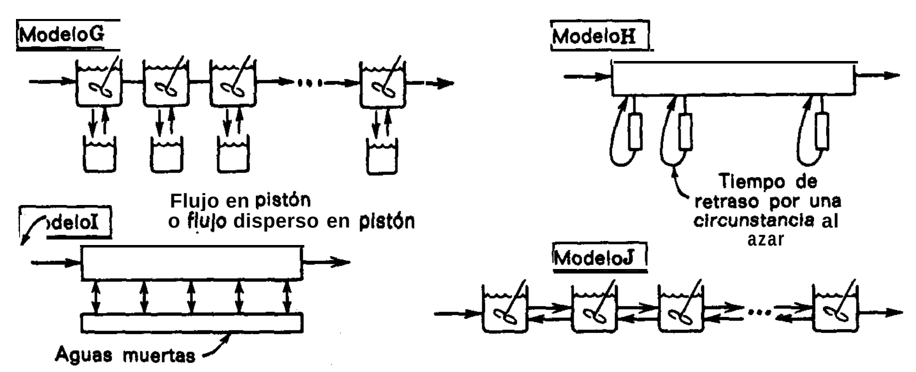


Fig. 9-30. Algunos de los modelos empleados para representar la curva gausiana E con colas largas.

modelo J difiere de los otros tres en que es el único que permite flujo de retroceso.

Vamos a analizar con cierto detalle el modelo G ya que posiblemente es el que se presta a un estudio mas sencillo. Los tres parámetros de este modelo (Fig. 9-31), son :

N; el numero de etapas en serie, constituida cada una por una región activa y una región de aguas muertas.

$X = \frac{v_d}{v}$; relación de flujo cruzado en cada etapa.

$\frac{V_d}{V} = \frac{V_d}{V_a + V_d}$; fracción del volumen que no es activo.

En función de estos parámetros, tenemos para el fluido:

$\bar{t}_a = \frac{V_a}{v}$; tiempo medio total de residencia en una región activa.

$\bar{t}_d = \frac{V_d}{v_d}$; tiempo medio de retraso por cada entrada en una región de aguas muertas.

A su Raso a través del recipiente alguna parte del fluido se retrasa una vez, alguna dos veces, y alguna otra incluso mas veces, al introducirse en regiones de aguas muertas, de tal modo que la RTD representa el efecto global de todos estos retrasos posibles. Si f_i es la fracción de fluido que se ha retrasado i veces, y E_i la RTD de ese fluido, Rodemos escribir:

$$\mathbf{E} = f_0\mathbf{E}_0 + f_1\mathbf{E}_1 + \cdots + f_i\mathbf{E}_i + \cdots \qquad (9\text{-}57a)$$

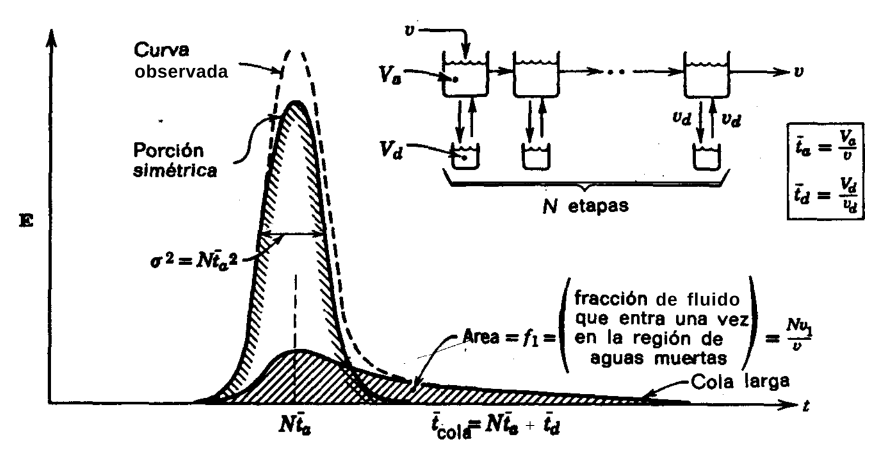


Fig. 9-31. Esquema representativo del modo de estimar los parámetros del modelo G cuando el fluido no entra más de una vez en la región de aguas muertas.

Como el fluido ha de pasar también a través de las N regiones activas independientemente de lo que se haya retrasado, E_i es la convolución de las N regiones activas y de las i regiones de aguas muertas, es decir:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_N \text{ activo} * \mathbf{E}_{i \text{ retraso}} \qquad (9\text{-}57b)$$

donde tanto $\mathbf{E}_{A \text{ activo}}$ como $\mathrm{E}_{i \text{ retraso}}$ vienen dados por la ec. (9-50) empleando los tiempos medios correspondientes $\bar{t}_a$ y $\bar{t}_d$. Por consiguiente, la ec. (9-57) es la solución general de la RTD del modelo G.

Cuando el flujo cruzado es relativamente pequeño ($Nv_d < v$) la mayor parte del fluido pasa sin retraso a través del recipiente, una fracción pequeña se retrasa una vez, siendo todavía más pequeña la fracción de fluido que se retrasa más de una vez, por lo que puede despreciarse esta fracción. En consecuencia, el primer término del segundo miembro de la ec. (9-57) es grande, el segundo es pequeño, y puede prescindirse de los términos sucesivos para dar:

$$\mathbf{E} = f_0 \mathbf{E}_N \text{ activo} + f_1 [\mathbf{E}_{N \text{ activo}} * \mathbf{E}_{1 \text{ retraso}}] \qquad (9\text{-}58)$$

El esquema de la Fig. 9-31 muestra que la ec. (9-58) representa la superposición de dos curvas: una que corresponde a los N tanques (parcialmente rayada en la figura) y otra con una larga cola (totalmente rayada en la figura). Levich et *al* (1967)

fueron los primeros en demostrar que, cuando N es grande, esta curva puede aproximarse por la suma de una curva gausiana y una curva exponencial decreciente.

Este análisis proporciona un método para estimar los valores de los parámetros que ajustan el sistema físico. Así, la localización de la porción gausiana estima la fracción del volumen activo del recipiente, su ancho y altura máxima dan el valor de N; mientras que la cola correspondiente a la exponencial da el flujo cruzado. En la Fig. 9-31 se muestran estas relaciones. También se estima N con la medida independiente de L/d_p.

Cuando el flujo cruzado es más grande (aumentando la longitud del recipiente) el fluido tiene más probabilidad de retrasarse, por consiguiente la porción gausiana se hace más ancha y más baja a la vez que son más importantes las contribuciones debidas a los retrasos múltiples. En este caso es difícil encontrar la solución precisa; sin embargo se puede observar que la curva E global se hace cada.vez más simétrica, aproximándose al modelo sencillo de tanques en serie. Las columnas cromatográficas suelen aproximarse mucho a este comportamiento límite.

Las distribuciones con colas largas indican que solamente una pequeña porción del fluido se retrasa por adsorción o transferencia a regiones de aguas muertas. Esto puede interesarnos o no. Las columnas cromatográficas que presenten curvas de este tipo probablemente son demasiado cortas para que su comportamiento sea el adecuado.

Con respecto a la conversión generalmente no interesa tratar de corregir la cola. Son suficientemente exactas las predicciones de flujo en pistón o, a lo sumo, las correcciones de las ecs. (9-45) y (9-46). Sin embargo, hay casos en los que la cola de la curva RTD tiene una gran importancia. Como ejemplo supongamos la reacción :

$$\text{A (incoloro)} \rightarrow \text{R}_{\text{deseado}} \text{ (incoloro)} \xrightarrow[\text{tiempo en el reactor}]{\text{demasiado}} \text{S (coloreado)}$$

Muchas veces una pequeña cantidad de S es suficiente para colorear la corriente de producto y hacerlo inaceptable. En este caso es importante poder caracterizar la cola, determinar las variables que le afectan, y saber cómo hacerla mínima.

Tanque real con agitación

En la mayor parte de las aplicaciones un tanque real con agitación, cuando está suficientemente agitado, puede considerarse que se aproxima suficientemente al flujo ideal de mezcla completa. Sin embargo, en algunos casos hemos de tener en cuenta la desviación con respecto a este comportamiento ideal, por ejemplo, para tanques grandes con agitación insuficiente y para reacciones rápidas, en las que el tiempo de reacción es pequeño comparado con el tiempo de mezcla necesario para alcanzar uniformidad en la composición; en estos casos es necesario emplear modelos combinados. Estos modelos no sólo son útiles para representar

el tanque real con agitación sino también para otras numerosas aplicaciones, como por ejemplo para representar la distribución de productos químicos y medicamentos en el hombre y en los animales.

Hay muchas maneras de abordar el estudio de las desviaciones del flujo ideal. Consideramos a continuación dos tipos de análisis, según que la escala de tiempos sea pequeña o grande comparada con el tiempo medio de residencia del fluido en el sistema, haciendo en primer lugar un breve comentario sobre las técnicas experimentales.

El reactor de tanque real con agitación puede utilizarse como reactor discontinuo y como reactor de flujo, y si el modelo de flujo en estas dos disposiciones no es demasiado diferente, pueden emplearse las experiencias de trazador en cualquiera de ellas para obtener la información necesaria e idear un modelo de flujo adecuado. Se utiliza la experimentación discontinua porque suele resultar más sencilla.

Modelos para escala de tiempos pequeña. Con la experimentación con trazadores queremos saber si el flujo en el tanque agitado se desvía significativamente del ideal, y en caso afirmativo queremos saber el modo de tratar esta desviación. También puede interesarnos alguna medida de la intensidad de agitación, o la velocidad con que un elemento de fluido se disgrega y se dispersa dentro del tanque. Vamos a considerar cada una de estas facetas.

Imaginemos que se introduce una pulsación de trazador en un tanque real con agitación, en el que no existe flujo de fluido a su través, midiendo la concentración del trazador en algún punto significativo dentro del sistema. En la Fig. 9-32 se muestran algunos resultados característicos de experiencias de este tipo; vamos a estudiar estas curvas de trazador.

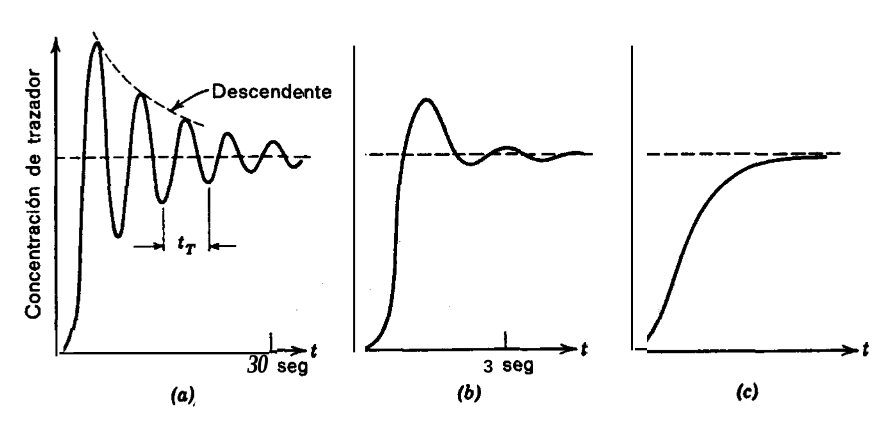


Fig. 9-32. Curvas del trazador en un tanque con agitación y funcionamiento discontinuo. El esquema *(a)* representa un tiempo de retorno rápido y disgregación lenta de los elementos del fluido.

Observamos, en primer lugar, que el modelo de N tanques con recirculación cerrada de la Fig. 9-27 y ec. (9-56) muchas veces se ajusta bastante bien a las curvas de la Fig. 9-32, y por lo tanto puede utilizarse como modelo para el tanque real con agitación. En este modelo las curvas de la Fig. 9-32 a, b y c, representan el flujo aproximadamente para 40, 10 y 4 tanques, respectivamente.

Observamos también que la respuesta periódica de la Fig. 9-32 a se debe a la recirculación del fluido. El tiempo entre dos máximos o dos mínimos sucesivos caracteriza esta recirculación, y a este tiempo le denominamos *tiempo de retorno* t_T. En la Fig. 9-32 a el tiempo de retorno puede determinarse por observación directa, mientras que en la Fig. 9-32 c no puede determinarse directamente y esta magnitud sólo puede encontrarse a partir del modelo comparándolo con la curva experimental.

Las determinaciones anteriores dan el número de tanques N y el tiempo de retorno t_T, que dependen de la geometría del sistema, de la potencia de agitación y de las propiedades del fluido.

Consideremos ahora la velocidad de disgregación y dispersión del trazador dentro del recipiente. Para la curva del trazador de la Fig. 9-32 a, una medida evidente es la velocidad con que desciende la señal periódica, con significado análogo a la vida media. Sin embargo, esta medida es difícil de emplear con las curvas de trazador de las Figs. 9-32 b y c, por lo que sólo puede emplearse fácilmente cuando el tiempo de descenso característico es mucho mayor que el tiempo de retorno.

Para encontrar una medida útil aplicable a cualquiera de las curvas de trazador de la Fig. 9-32, tengamos en cuenta que, como el tanque con agitación se comporta como un sistema de N compartimentos, el trazador sólo ha sido capaz de distribuirse uniformemente en un solo compartimento, cuyo volumen es V/N, durante el tiempo t_T. Por consiguiente podemos definir un *coeficiente de dispersión global* D_b del modo siguiente:

$$D_b = \frac{(V/N)^{2/3}}{t_T}, \quad \left[\frac{L^2}{t}\right] \tag{9-59}$$

Como D_b viene determinado por N y t_T, que a su vez son función de la geometría del sistema, de la potencia de entrada, y de las propiedades del fluido, D_b también será función de estas magnitudes.

En ciertas polimerizaciones la intensidad global media de la disgregación y dispersión del fluido en el recipiente influye decisivamente sobre la reticulación del producto, que sea granular o gelatinoso, el peso molecular y propiedades físicas del mismo. En estos casos probablemente D_b sea el parámetro adecuado para representar esta acción, y ha de mantenerse constante o controlarse en los cambios de escala y en el diseño.

Hasta ahora hemos centrado nuestro estudio en sistemas discontinuos. El modelo resultante puede emplearse directamente en sistemas fluyentes, siempre que haya razones para suponer que el tipo de flujo no sea demasiado diferente

en los dos casos; si los tipos son diferentes es necesario recurrir a la experimentación en el sistema considerado. Para relacionar las curvas del trazador en estos dos sistemas observamos la relación entre las curvas de las Figs. 9-27 y 9-28.

Indicamos finalmente que estos modelos con escala de tiempos pequeña son de particular interés en el caso de reacciones múltiples que se efectúan en reactores discontinuos, semicontinuos y de flujo, en las que tiene una gran importancia la distribución del producto.

Modelos con escala de tiempos grande. Cuando deseamos encontrar un modelo que represente el comportamiento de un sistema para tiempos grandes y que tenga en cuenta las regiones relativamente estancadas con una retención grande de fluido, y cuando no nos interesa el comportamiento para tiempos pequeños, tales como el retraso inicial, el paso rápido y la señal de descenso periódico de a Fig. 9-32, es necesario un tipo diferente de modelo de flujo. El más sencillo de ettos modelos es el indicado en la Fig. 9-29. Sin embargo, como estos modelos suponen que no hay ningún tipo de transporte entre las regiones activas y las estancadas casi nunca son satisfactorios.

Para tratar este caso se han propuesto y utilizado distintos modelos de dos parámetros que se ajustan más a la realidad. Vamos a considerar los indicados en la Fig. 9-33.

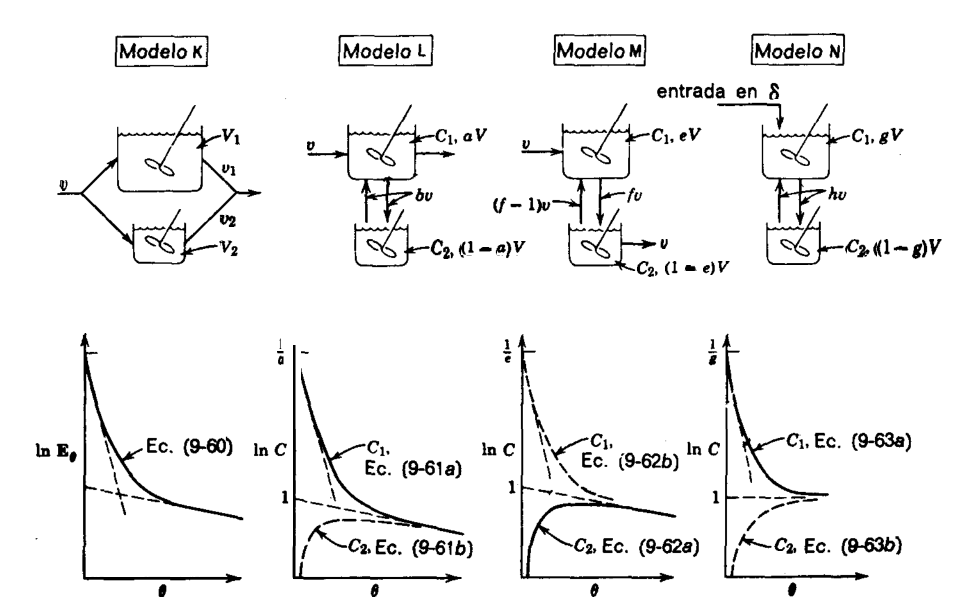


Fig. 9-33. Modelos de dos parámetros para comportamiento con escala de tiempos grande, de los tanques reales con agitación. Los modelos K, L. M son para operaciones en flujo continuo y el N para operaciones discontinuas.

Modelo K. La RTD para este modelo viene dada por:

$$\mathbf{E}_\theta = \frac{v_1}{v}\frac{1}{\bar{\theta}_1}e^{-\theta/\bar{\theta}_1} + \frac{v_2}{v}\frac{1}{\bar{\theta}_2}e^{-\theta/\bar{\theta}_2} \tag{9-60a}$$

donde

$$\bar{\theta}_1 = \frac{\bar{t}_1}{\bar{t}} = \frac{V_1/v_1}{V/v} \qquad \text{y} \qquad \bar{\theta}_2 = \frac{\bar{t}_2}{\bar{t}} = \frac{V_2/v_2}{V/v} \tag{9-60b}$$

Esta RTD representa la suma de dos exponenciales. Un método para determinar los parámetros de este modelo consiste en evaluar las pendientes y/o la intersección de dos porciones rectas distintas en la representación de log $\mathbf{E}_\theta$ frente a θ. Este modelo es el más sencillo de los considerados en esta sección.

Modelo L. La RTD y la concentración del trazador en el compartimento estancado de este modelo vienen dadas por:

$$\mathbf{E}_\theta = C_1 = \frac{1}{a(1-a)(m_1-m_2)}\left[(m_1 - am_1 + b)e^{m_1\theta} - (m_2 - am_2 + b)e^{m_2\theta}\right] \tag{9-61a}$$

Y

$$C_2 = \frac{b}{a(1-a)(m_1-m_2)}\left[e^{m_1\theta} - e^{m_2\theta}\right] \tag{9-61b}$$

siendo

$$m_1, m_2 = \frac{1-a+b}{2a(1-a)}\left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4ab(1-a)}{(1-a+b)^2}}\right] \tag{9-61c}$$

La forma de la curva E en este modelo es la misma que la del modelo K; por consiguiente, desde el punto de vista del ajuste de la curva, ambos modelos son equivalentes. Sin embargo, las consideraciones físicas sugieren muchas veces el empleo de uno u otro. Bischoff y Dedrick (1970) muestran el modo de ajustar los parámetros de este modelo empleando las curvas C_1 o C_2, o por medio de experiencias con estímulo en escalón.

Modelo M. La RTD y la concentración de trazador en el primer compartimento vienen dadas por:

$$\mathbf{E}_\theta = C_2 = \frac{f}{e(1-e)(n_1-n_2)}\left[e^{n_1\theta} - e^{n_2\theta}\right] \tag{9-62a}$$

$$C_1 = \frac{1}{e(1-e)(n_1-n_2)}\left[(n_1 - en_1 + f)e^{n_1\theta} - (n_2 - en_2 + f)e^{n_2\theta}\right] \tag{9-62b}$$

siendo

$$n_1, n_2 = \frac{f}{2e(1-e)}\left[-1 \pm \sqrt{1 - \frac{4e(1-e)}{f}}\right] \tag{9-62c}$$

Obsérvese que la RTD para este modelo primero aumenta y después disminuye; por lo que es completamente diferente de la RTD de los modelos K y L.

Modelo *N*. En realidad este modelo representa los casos especiales de los modelos L y M para operaciones discontinuas o cuando no hay flujo á través del recipiente. La concentración del trazador en los dos compartimentos que resultan de una señal en impulso en el compartimento 1, vienen dadas por:

$$C_1 = 1 + \frac{1-g}{g} \exp\left[-\frac{t}{g(1-g)(V/hv)}\right] \quad (9\text{-}63a)$$

Y

$$C_2 = 1 - \exp\left[-\frac{t}{g(1-g)(V/hv)}\right] \quad (9\text{-}636)$$

Los modelos anteriores son particularmente útiles para representar la distribución de medicamentos en los mamíferos. Muchas veces el tiempo necesario para eliminar del cuerpo un medicamento es bastante grande, incluso del orden de años. En esta escala de tiempos las fluctuaciones de la concentración del medicamento en la corriente sanguínea, inmediatamente después de la inyección, se amortiguan rápidamente y pueden despreciarse. Por consiguiente, la sangre puede representarse por un compartimento uniforme del modelo, y el órgano o tejido considerados por el otro compartimento.

Para tener en cuenta los diferentes órganos y tejidos puede necesitarse considerar varios compartimentos, intercambiando todos ellos sustancias con la sangre Para la resolución con tales modelos suele necesitarse el empleo de ordenadores.

DETERMINACIÓN DE FLUJO DEFECTUOSO EN APARATOS DE PROCESOS

Las curvas C observadas nos pueden informar sobre la existencia de contacto y flujo defectuosos en los equipos de procesos. Por ejemplo, si se espera que el flujo se aproxime al flujo en pistón, en la Fig. 9-34 se indican algunas de las desviaciones que pueden presentarse y que estudiamos a continuación.

La Fig. 9-34 *a* corresponde a una curva C en la posición correcta con un ancho no demasiado grande; por consiguiente no presenta anomalía alguna. En la Figura 9-34 *b* el trazador aparece antes de lo esperado, lo que indica que el fluido pasa a través de canalizaciones y existirán regiones estancadas en el reactor. En la Fig. 9-34 c se indica que el fluido esta recirculando dentro del reactor; este tipo de comportamiento puede presentarse en fluidos que se mueven lentamente en recipientes estrechos, por ejemplo, en los líquidos en sistemas de contacto gas-líquido. La Fig. 9-34 *d* muestra que el trazador aparece despub de lo esperado,

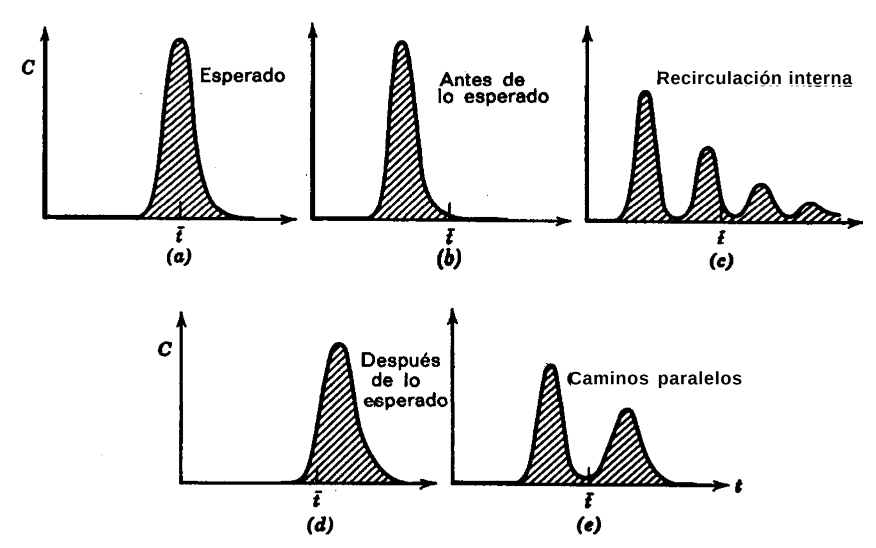


Fig. 9-34. Flujo anómalo en recipientes cuando se supone que se aproxima al flujo en pistón.

y se pueden dar tres explicaciones de este comportamiento: error en la medida del caudal, error en el volumen disponible para el fluido (es posible que no se haya tenido en cuenta la fracción hueca o el volumen de las conducciones que van al aparato de medida, o el trazador no es inerte sino que es adsorbido o retenido sobre las superficies. Finalmente, la Fig. 9-34 *e* muestra que el fluido se ha canalizado por dos caminos paralelos con distinta velocidad. En todos estos casos con flujo defectuoso se puede perfeccionar significativamente introduciendo redistribuidores y/o deflectores adecuados.

Si se espera flujo en mezcla completa, en la Fig. 9-35 se muestran algunos de los tipos defectuosos que pueden presentarse. Los cuatro primeros esquemas corresponden a: flujo esperado, flujo adelantado, recirculación, y flujo retrasado. Las explicaciones sobre estos comportamientos son análogas a los correspondientes casos de flujo en pistón. La Fig. 9-35 *e* muestra una variación en el tiempo que se debe probablemente a la inercia de los instrumentos de medida.

Aunque no es necesario, a veces es conveniente introducir funciones de distribución relacionadas con la RTD que sirven de ayuda para detectar estos defectos. Estas funciones son la distribución de edad interna del fluido existente en el recipiente

$$\mathbf{I} = 1 - \int_0^t \mathbf{E}\, dt \qquad (9\text{-}64a)$$

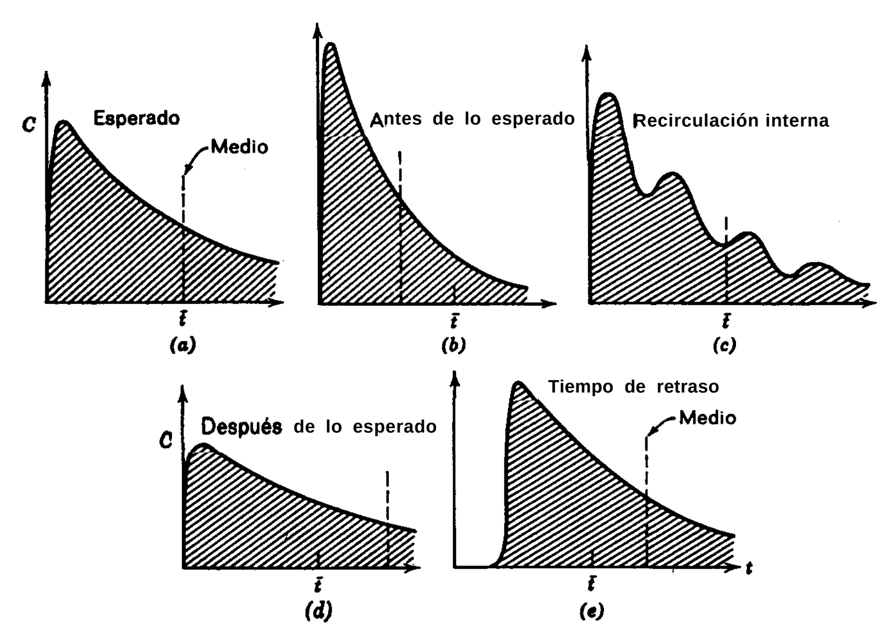


Fig. 9-35. Flujo anómalo en recipientes cuando se supone que se aproxima al flujo en mezcla completa. La línea de trazos corresponde al valor medio observado de la curva del trazador.

y la función intensidad introducida por Naor y Shinnar (1963)

$$\lambda = \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{I}} \tag{9-64b}$$

El modo de utilizar estas funciones ha sido indicado por Himmelblau y Bischoff (1968).

En ciertos casos es necesario que el flujo se aproxime tanto como sea posible a un comportamiento ideal, generalmente el de flujo en pistón. Esta necesidad puede ocasionar dificultades, especialmente cuando el flujo es lento en recipientes grandes. Un ejemplo importante de este caso son los procesos de separación cromatográfica continua en gran escala. En la Fig. 9-36 se indican algunos modos de aproximarnos al flujo en pistón.

Ejemplo 9-8. Corrección de una curva C para una región de flujo no deseada

Supongamos que se dispone de una respuesta de trazador para un recipiente 1 seguido de un tanque ideal con agitación (recipiente 2) de tamaño o $\bar{t}_2$ conocidos. Indíquese el modo de separar

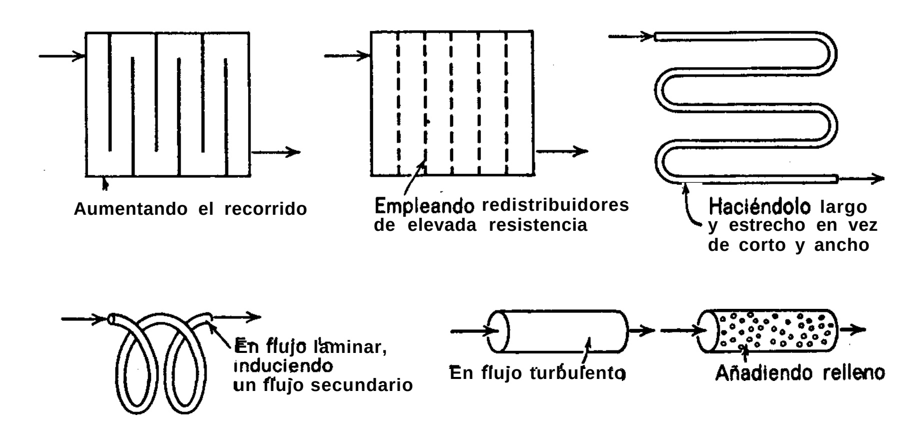


Fig. 9-36. Métodos para perfeccionar el flujo aproximándolo lo más posible al flujo en pistón.

la contribución del tanque con agitación y determínese la curva C para el recipiente 1 solo. En la Fig. 9-E8 se representa esquemáticamente la instalación.

Solución. Presentamos a continuación un procedimiento gráfico sencillo que se puede utilizar siempre que el recipiente conocido sea un tanque ideal con agitación.

Supongamos que C_{1+2} de la Fig. 9-ES representa la curva de los dos recipientes en serie. Un balance de materia referido al trazador y aplicado al tanque ideal con agitación conduce a:

$$\text{entrada} = \text{salida} + \text{acumulación}$$

o bien

$$vC_1 = vC_{1+2} + \frac{d(C_{1+2}V)}{dt}$$

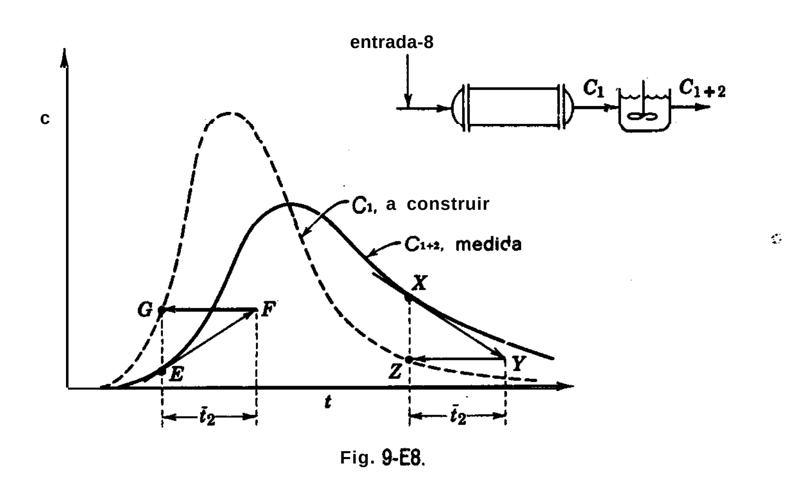


Fig. 9-E8.

o bien

$$Cl = C_{1+2} + \bar{t}_2 \frac{dC_{1+2}}{dt} \qquad \text{(i)}$$

Tomemos el punto E sobre la curva C_{1+2}, tracemos la tangente en este punto, y localicemos los puntos F y G como se indica en la figura. Aplicando la ec. (i) tenemos:

$$\begin{aligned}(\text{punto G}) &= (\text{punto } E) + (\bar{t}_2)(\text{pendiente en } E)\\ &= (\text{punto } E) + (GF)\left(\frac{AG}{GF}\right)\\ &= (\text{punto } E) + (\text{distancia AG})\end{aligned}$$

el punto G se encuentra sobre la curva Cr que estamos buscando.

Repitiendo este procedimiento para distintos lugares (puntos X, Y, Z de la figura) obtenemos la curva que nos interesa, representada a trazos.

Comentarios. **Obsérvese** que la aproximación genera1 a este problema implica deshacer la **convolución,** lo cual resulta difícil. El hecho de que uno de los recipientes sea un tanque con agitación simplifica mucho el problema.

Este procedimiento puede extenderse a más de un tanque con agitación en serie con el recipiente a estudiar. Simplemente basta repetir el procedimiento.

Con ligeras modificaciones, también puede aplicarse a la curva F.

Este tipo de problema se presenta en la experimentación cuando queremos evitar los efectos de extremo. También podemos observar que en los sistemas en los que el fluido se desplaza con velocidades diferentes (flujo laminar) la introducción del trazador en pequeños espacios completamente mezclados antes y después de las secciones, probablemente es el método más sencillo de garantizar una entrada de trazador adecuada (proporciona1 a la velocidad de flujo) y una medida adecuada (método de muestras múltiples).

MODELOS PARA LECHOS FLUIDIZADOS

Consideremos un gas que se desplaza verticalmente hacia arriba a través de un lecho de partículas finas. Al ir aumentando la velocidad se alcanza un valor para la cual las partículas del sólido se mantienen en suspensión en la corriente gaseosa, y se dice que el lecho está ***fluidizado,*** denominándose ***velocidad mínima de fluidización*** u_{mf} al valor de la velocidad necesaria para que se inicie la fluidización. Para velocidades superficiales (o de entrada) de gas u_0 mucho mayores que la velocidad mínima, el lecho toma el aspecto de un líquido en ebullición, moviéndose los sólidos vigorosamente y ascendiendo rápidamente grandes burbujas a través del lecho. A primera vista parece que el gas en exceso sobre el correspondiente a u_{mf} pasa a través del lecho en forma de burbujas; en estas condiciones tenemos el ***lecho fluidizado de borboteo.*** Los reactores industriales, particularmente en el caso de reacciones gaseosas catalizadas por sólidos, suelen operar como lechos

de borboteo circulando el gas con velocidades de u_0 = 5 a 30 u_{mf}, e incluso hasta 250 u_{mf}.

Se demuestra que la conversión de los lechos de borboteo puede variar desde la correspondiente a flujo en pistón hasta valores inferiores a los que se obtendrían en mezcla completa. Lo que nos lleva a una situación de -perplejidad y desconcierto es que no podemos estimar, ni siquiera hacer conjeturas, sobre el valor de la conversión al variar las condiciones de fluidización. Por esta razón el escalado ha de hacerse tomando una serie de precauciones y aún así resulta inseguro, por lo que es preferible no hacerlo.

Pronto se admitió que esta dificultad provenía del desconocimiento sobre el contacto y el tipo de flujo en el lecho: en efecto, una gran parte de los sólidos circulan en bypass debido a la acción de las burbujas del gas ascendente. Esto condujo a la conclusión de que, para lograr una predicción adecuada sobre el comportamiento del lecho, había que esperar a disponer de un modelo adecuado de flujo en el lecho.

Como el lecho de borboteo presenta desviaciones muy grandes con respecto al contacto ideal, no inferiores a las que presentan otros reactores de un solo fluido (lechos de relleno, tubos, etc.), consideramos que ha de resultar formativo el estudiar el modo en que se ha abordado el problema de caracterización del flujo. Se ha ensayado una gran variedad de aproximaoiones, que consideramos a continuación.

Modelos de-dispersión y de tanques en serie. Era natural que el primer intento para encontrar un modelo fuera el ensayar con modelos sencillos de un solo parámetro; sin embargo, como estos modelos no pueden tener en cuenta el hecho de que la conversión observada sea muy inferior a la de flujo en mezcla completa, estas aproximaciones han sido abandonadas por la mayor parte de los investigadores.

Modelos RTD. El cálculo de las conversiones en este tipo de modelos esta basado en la RTD. Ahora bien, como la velocidad de la reacción catalítica de un elemento de gas depende de la cantidad de sólido en contacto con él, el coeficiente cinético efectivo será pequeño cuando el gas forme grandes burbujas, y grande cuando esté emulsionado. Por consiguiente, cualquier modelo que simplemente pretenda calcular la conversión a partir de la RTD y un determinado coeficiente cinético, en realidad supone que todos los elementos del gas (tanto los que se mueven rápidamente como los que lo hacen lentamente), emplean la misma fracción de tiempo en cada una de las fases. Como demostraremos al estudiar los detalles del contacto gaseoso en lechos fluidizados, esta hipótesis no es digna de confianza, por consiguiente resulta totalmente inadecuado el empleo directo de la RTD para predecir las conversiones del modo que hemos hecho en este capítulo para los sistemas lineales.

Modelos de distribución del tiempo de contacto. Para evitar esta dificultad y continuar utilizando la información dada por la RTD, se han propuesto modelos que suponen que el gas que se mueve más rápidamente permanece principalmente en la fase de burbuja y el más lento en la de emulsión. Gilliland y Knudsen (1970)

utilizaron esta aproximación admitiendo que el coeficiente cinético efectivo dependía del tiempo de permanencia del elemento de gas en el lecho, es decir

$$\left.\begin{array}{l}\text{tiempo de permanencia pequeño equivale a } k \text{ pequeño}\\ \text{tiempo de permanencia grande equivale a } k \text{ grande}\end{array}\right\} \quad \text{ó} \quad k = k_0 t^m$$

donde m es un parámetro determinado. Combinando con la ec. (9-24), encontramos para la conversión:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \int_0^\infty e^{-kt}\mathbf{E}\,dt = \int_0^\infty e^{-k_0 t^{m+1}}\mathbf{E}\,dt \tag{9-65}$$

El problema de esta aproximación es el obtener una función significativa de E para emplear la ec. (9-65) a partir de la curva C medida, que a su vez es también una medida aleatoria dado que se obtiene a la salida de un lecho en donde existe una retromezcla considerable y un elemento de trazador puede pasar repetidamente por el punto de medida. En efecto, determinaciones recientes han demostrado que parte del gas que ha salido del lecho vuelve a entrar a la emulsión y se mueve en sentido descendente hacia la entrada del lecho. ¿Qué significado tiene la curva C en este caso ?

Modelos de dos **regiones.** En el campo de la investigación se ha realizado un gran esfuerzo para desarrollar modelos basados en que el lecho de borboteo está formado, de hecho, por dos zonas bastante diferenciadas: la fase de burbuja y la fase emulsionada. Como estos modelos contienen seis parámetros, véase la Figura 9-37, se han propuesto muchas simplificaciones y casos especiales (15 hasta la fecha), y también se émpleó el modelo completo de seis parámetros.

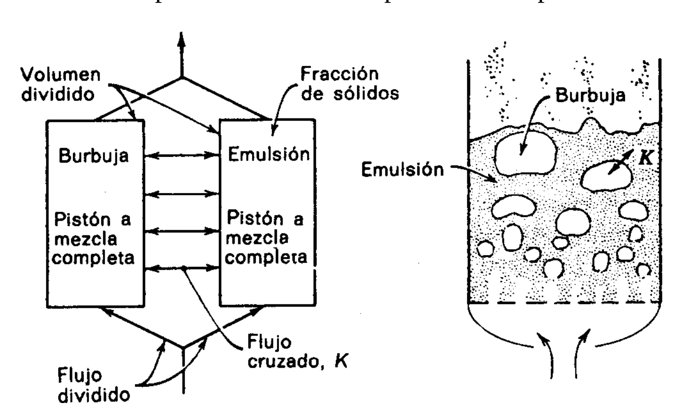


Fig. 9-37. Modelo de dos fases para representar el lecho fluidizado con borboteo.

Esta aproximación ha tenido un éxito relativo como técnica de correlación para ajustar una serie determinada de datos; sin embargo, no ha tenido gran utilidad para representar datos de diversos sistemas o para el escalado a condiciones diferentes. La dificultad se encuentra en que no se sabe el modo de asignar valores a los parámetros para las nuevas condiciones.

Modelos de flujo hidrodinámico. A partir de los resultados obtenidos con las aproximaciones anteriores se llega a la conclusión de que es necesario tener un conocimiento más profundo de lo que ocurre en el lecho, si se pretende desarrollar un modelo de flujo que permita llegar a predicciones adecuadas. En particular hemos de conocer mejor el comportamiento de las burbujas ascendentes del gas ya que probablemente son ellas las que ocasionan la mayor parte de las dificultades.

A este respecto son de particular importancia dos consideraciones básicas. La primera es la de Davidson; se trata de un desarrollo marcadamente teórico con una comprobación experimental (véase Davidson y Harrison [1963] para más detalles) de las características esenciales del flujo en las proximidades de una burbuja ascendente de gas. Para las burbujas características de un lecho fluidizado con borboteo vigoroso demostró lo siguiente:

1. Las burbujas de gas permanecen como tales burbujas, recirculando de modo muy parecido a un anillo de humo y penetrando solamente una pequeña distancia en la emulsión. Esta zona de penetración se denomina nube porque envuelve la burbuja ascendente.

2. Todas las magnitudes relacionadas, tales como la velocidad de ascensión, el espesor de la nube, la velocidad de recirculación, son funciones sencillas del tamaño de la burbuja ascendente.

El hecho sorprendente e importante de estas dos conclusiones, esquematizado en la Fig. 9-38, es que la burbuja de gas está mucho más segregada de la emulsión de lo que podríamos esperar.

La segunda consideración básica importante fue la de Rowe y Partridge (1962) que observaron experimentalmente que cada burbuja de gas arrastraba una estela considerable de sólidos hacia la parte superior del lecho.

Estas dos consideraciones básicas constituyen el fundamento de los modelos de tipo hidrodinámico empleando el tamaño de la burbuja como parámetro y todas las demás magnitudes en función del tamaño de la burbuja. Trataremos brevemente el primero y más sencillo de estos modelos, el ***modelo de lecho de borboteo*** de Kunii y Levenspiel (1968), en el que se supone lo siguiente:

1. Las burbujas son del mismo tamaño y están distribuidas uniformemente en el lecho.

2. El flujo del gas en las proximidades de las burbujas ascendentes se ajusta al modelo de Davidson.

3. Cada burbuja arrastra consigo una estela de sólidos, creando una circulación de sólidos en el lecho con flujo ascendente detrás de las burbujas y flujo descendente en el resto de la emulsión.

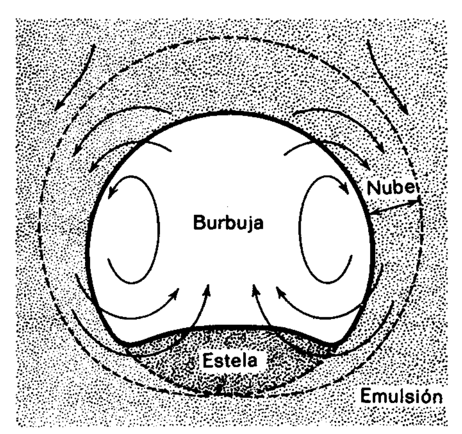


Fig. 9-38. Esquema de una burbuja Idealizada de gas, incorporando el movimiento del gas de Davidson y la estela de Rowe.

4. La emulsión se mantiene en la condición de fluidización mínima, es decir, la velocidad relativa del gas y del sólido permanecen invariables.

Basándonos en estas hipótesis los balances de materia de, los sólidos y del gas resultan :

$$\begin{pmatrix}\text{flujo ascendente de sólidos}\\ \text{con la burbuja}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{flujo descendente de sólidos}\\ \text{en la emulsión}\end{pmatrix} \tag{9-66}$$

$$(\text{flujo total de gas}) = \begin{pmatrix}\text{flujo ascendente de}\\ \text{la burbuja}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{flujo ascendente}\\ \text{en la emulsión}\end{pmatrix} \tag{9-67}$$

Haciendo :

$u_{br} = 0{,}711\ (gd_b)^{1/2}$, velocidad de ascensión de una burbuja en un lecho fluidizado (9-68)

ϵ_{mf} = fracción hueca del lecho para las condiciones de fluidización mínima
α = volumen de la estela/volumen de la burbuja
estos balances de materia dan:

Velocidad de ascensión de las burbujas, nubes y estelas:

$$u_b = u_o - u_{mf} + u_{br} = u_o - u_{mf} + 0{,}711(gd_b)^{1/2} \tag{9-69}$$

Fracción de lecho en las burbujas:

$$\delta = \frac{u_o - (1 - \delta - \alpha\delta)u_{mf}}{u_b} \cong \frac{u_o - u_{mf}}{u_b} \tag{9-70}$$

Fracción del'lecho en las nubes:

$$\beta = \frac{3\delta u_{mf}/\epsilon_{mf}}{u_{br} - u_{mf}/\epsilon_{mf}} \tag{9-71}$$

Fracción del lecho en las estelas:

$$\alpha\delta \tag{9-72}$$

Fracción del lecho en la emulsión de flujo descendente incluyendo las nubes:

$$1 - \delta - \alpha\delta \tag{9-73}$$

Velocidad del flujo descendente de solidos emulsionados:

$$u_s = \frac{\alpha\delta u_b}{1 - \delta - \alpha\delta} \tag{9-74}$$

Velocidad de ascenso del gas emulsionado:

$$u_e = \frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}} - u_s \tag{9-75}$$

Utilizando la expresión teórica de Davidson para la circulación burbuja-nube y la teoría de Higbie para la difusión nube-emulsión, el intercambio de gas entre la burbuja y la nube, viene dada por:

$$K_{bc} = \frac{\left(\text{volumen de gas que va desde la burbuja hasta la nube y desde la nube a la burbuja/seg}\right)}{(\text{volumen de la burbuja})}$$

$$= 4{,}5\left(\frac{u_{mf}}{d_b}\right) + 5{,}85\left(\frac{\mathscr{D}^{1/2}g^{1/4}}{d_b^{5/4}}\right) \tag{9-76}$$

y entre la nube y la emulsión:

$$K_{ce} = \frac{(\text{volumen intercambiado/seg})}{(\text{volumen de la burbuja})} \simeq 6{,}78\left(\frac{\epsilon_{mf}\mathscr{D}u_b}{d_b^3}\right)^{1/2} \tag{9-77}$$

Una consecuencia sorprendente de este modelo es que predice que el flujo de gas en la emulsión se invierte y se hace descendente para valores más altos de u_0, o para $u_0 > 3$ hasta ll u_{mf}. Esta predicción se ha comprobado por diferentes métodos en los últimos años.

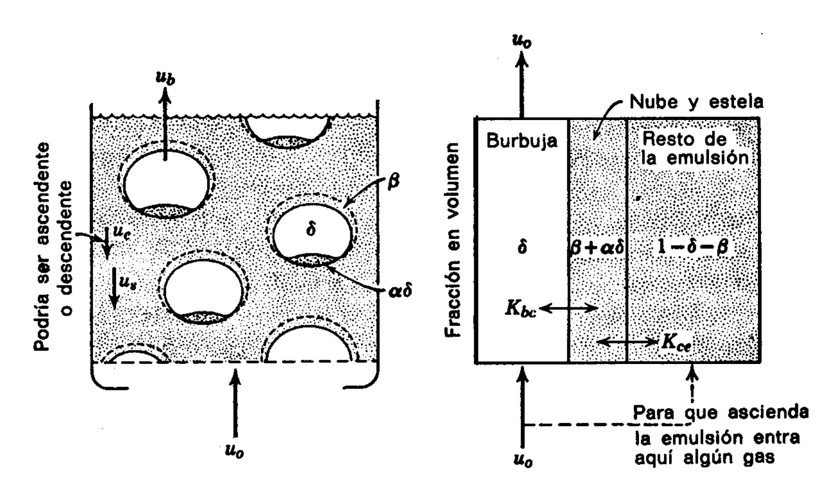


Fig. 9-39. Modelo de flujo en un lecho fluidizado de acuerdo con el modelo de lecho de borboteo.

Las expresiones anteriores muestran que si conocemos ε_{mf}, estimamos a y medimos u_{mf} y u_0, pueden determinarse todas las magnitudes referentes al flujo y a los volumenes de las regiones en función de un solo parametro, el tamaño de la burbuja. En la Fig. 9-39 se representa esquemáticamente este modelo. La aplicación de este modelo a la conversión química es sencillo y directo, y se estudia en el Capítulo 14.

Recientemente se han propuesto otros modelos hidrodinámicos diferentes utilizando otras hipótesis, tales como:

Tamaño de burbuja variable con la altura en el lecho.
Resistencia burbuja-nube despreciable.
Resistencia nube-emulsión despreciable.
Burbujas no esféricas.

En todos los casos la base racional de estos modelos hidrodinámicos reside en la observación de que lechos con identidad en los sólidos y caudales de gas, pueden dar lugar a burbujas grandes o pequeñas, de acuerdo con el diseño distribuidor, posición de los deflectores, etc. ; por consiguiente, el tamaño de la burbuja debe constituir el parámetro mas importante del modelo. Una consecuencia de este argumento es que los modelos que no permiten considerar tamaños de burbujas diferentes para unas condiciones determinadas del lecho, no pueden resultar adecuados.

Es evidente la importancia de este tipo de modelos. Por ejemplo, aún el más sencillo de estos modelos, el que hemos considerado, conduce a predicciones inesperadas (es decir, la mayor parte del gas en el lecho puede -estar desplazándose

en sentido descendente) que se comprobaron posteriormente. Resulta todavía más importante el que este tipo de modelo pueda ensayarse, pueda demostrarse que es erróneo, pueda rechazarse, y que su único parametro (el tamaño de la burbuja) pueda compararse con el determinado experimentalmente.

CONSIDERACIONES FINALES

La experimentación con trazadores es la herramienta más valiosa para determinar cuando las desviaciones del flujo ideal son grandes, y el modo de abordar estas desviaciones. Para las reacciones de primer orden las conversiones predichas se ajustan exactamente, mientras que para las otras cinéticas solamente se cumplen de modo aproximado. En el Capítulo 10 se estudian estas cinéticas no lineales.

En los dispositivos de flujo que funcionan adecuadamente, se aproximan tanto al comportamiento ideal que carece de importancia cualquier descenso en el rendimiento. Sin embargo, hay excepciones particularmente cuando hemos de considerar la distribución de producto. Las desviaciones grandes del comportamiento ideal suelen indicar que el dispositivo presenta funcionamiento deficiente, tal como canalizaciones, bypass, etc.

En lechos fluidizados de borboteo libre, normalmente el flujo de gas se desvía mucho del ideal; en este caso no resultan útiles los métodos sencillos de experimentación con trazadores. Sin embargo, se puede reducir considerablemente el tipo de flujo no deseado de estos lechos con un diseño adecuado de los aparatos (deflectores y distribuidores).

REFERENCIAS

Aris, R. *Chem. Eng. Sci.*, *9*, *266 (1959)*.
—, *Proc. Roy. Soc.* (Londres) **A235**, 67 (1956).
Bischoff, K. B., Ph. D. Tesis, Illinois Instituta of Technology, 1961.
—, y Dedrick, R. L., *J. theor. Biol.*, *29*, *63* (1970).
Danckwerts. P. V., *Chem. Eng. Sci.*, *2*, 1 (1953).
Davidson, J. F., y Harrison, D., *Fluidized Particles*, Cambridge University Press, New York, 1963.
Douglas, J. M., y Bischoff, K. B., *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, *3*, 130 (1964).
Gilliland, E. R., y Knudsen, C. W., Paper 16d, A.I.Ch.E. Annual Meeting, Chicago, Dic. 1970.
—, Mason, E. A., y Oliver, R. C., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1777 (1953).
Harrell, Jr., J. E., y Perona, J. J., *Ind. Eng. Ch.m. Process Design Develop.*, *7*, *464* (1968).
Himmelblau, D. M., y Bischoff, K. B., *Procesa Analysis and Simulation*, John Wiley & Sons, New York, 1968.
Kunii, D., y Lcvenspiel, O., *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1969.
—, y Lcvenspiel, O., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, *7*, *446* (1968).

Levenspiel. O., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 343 (1958).
— y Bischoff, K. *J., Ind. Eng. Chém.*, **51**, 1431 (1959); 53, 313 (1961).
—, Lai, B. W., y Chatlynne, C. Y., *Chem. Eng. Sci.*, *25*, 1611 (1970b).
—, y Smith, W. K., *Chem. Eng. Sci.*, *6*, *227* (1957).
—, y Turner, J. C. R., *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1605 (1970a).
Levich, V. G., Markin, V. S., y Chismadzhev, Y. A., *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1357 (1967).
Naor, P., y Shinnàr, R., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, *2*, *278* (1963).
Pasquon, I., y Dente, M., *J. Catalysis*, 1, **508** (1962).
Pethö, A., *Chem. Eng. Sci.*, *23*, *807* (1968).
Rowe, P. N., y Partridge, B. A., Proc. Simp. sobre interacción entre fluidos y partículas, Inst. Chem. Engrs. p. 135, Junio 1962.
Taylor, G. I., *Proc. Roy Soc.* (Londres), **219A**, 186 (1953); **225A**, 473 (1954a).
—, *Proc. Roy. Soc.* (Londres), **223A**, 446 (1954b).
Tichacek, L. *J.*, *A.I.Ch.E. Journal*, *9*, *394* (1963).
van der Laan, E. Th., *Chem. Eng. Sci.*, *7*, 187 (1958).
van der Vusse, J. G., *Chem. Eng. Sci.*, 17, 507 (1962).
Voncken, R. M., Holmes, D. B., y den Hartog, H. W., *Chem. Eng. Sci.*, 19, 209 (1964).
von Rosenberg, D. U., *A.I.Ch.E. Journal*, *2*, *55* (1956).
Wehner, J. F., y Wilhelm, R. H., *Chem. Eng. Sci.*, *6*, *89* (1956).

PROBLEMAS

Están agrupados del modo siguiente:

Problemas 1-20. Tratamiento general y modelos de un parámetro.
Problemas 21-35. Determinación y ajuste de modelos combinados.

9-1. Se ha diseñado un recipiente especial para emplearlo como reactor con reacciones de primer orden ea fase líquida. Como se sospecha que en este recipiente el flujo no es ideal, se hacen ensayos con trazador para estimar la magnitud de este efecto, obteniendo las siguientes lecturas de concentración que representan una respuesta continua a la salida del recipiente para una función delta de entrada del trazador. Calcúlese la conversión en este reactor si la conversión en un reactor de mezcla completa, empleando el mismo tiempo espacial, es de 82,19 %.

Tiempo *t*, seg	10	20	30	40	50	60	70	80
Concentración del trazador: (escala arbitraria)	0	3	5	5	4	2	1	0

Se cree que los modelos de dispersión o de tanques en serie no representan adecuadamente el modelo de flujo.

9-2. Un fluido se desplaza en régimen estacionario a través de 10 tanques conectados en serie. Se introduce en el primer tanque una pulsación de trazador, y se mide el trazador a la salida del sistema, encontrándose lo siguiente:

concentración máxima = 100 milimoles/litro
tiempo de salida del trazador = 1 minuto

Si se conectan otros 10 tanques en serie con los 10 tanques iniciales, calcúlese:

a) La concentración máxima del trazador a la salida.
b) El tiempo de salida del trazador.
c) La variación relativa del tiempo de salida del trazador en función del número de tanques.

9-3. Calcúlese el numero de tanques conectados en serie necesarios para obtener la curva casi simétrica E de la Fig. 9-P3.

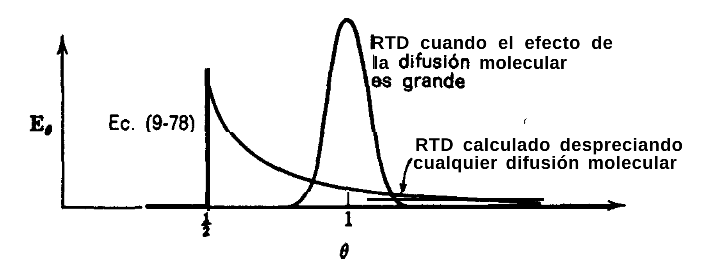


Fig. 9-P3. Flujo laminar en tubos circulares.

9-4. A partir de una señal de entrada en impulso se han obtenido en un recipiente los siguientes datos de la señal de salida:

Tiempo, minutos	1	3	5	7	9	11	13	15
Concentración (arbitraria)	0	0	10	10	10	10	0	0

Para representar el flujo a través del recipiente se ha de emplear el modelo de tanques en serie. Determínese el número de tanques utilizando el procedimiento de comparación de varianzas.

9-5. Hemos recibido quejas sobre la muerte de una gran cantidad de peces a lo largo del río Ohio, indicando que alguien ha descargado en el río una sustancia muy tóxica. Nuestras estaciones de control de agua de Cincinnati y Portsmouth (Ohio), separadas 119 millas, indican que se está moviendo aguas abajo una gran «mancha» de fenol y estamos casi seguros de que es esta la causa de la contaminación. La «mancha» tarda 9 horas en pasar por la estación de

control de Portsmouth alcanzando la concentración máxima a las 8 de la mañana del lunes. Aproximadamente 24 horas más tarde la mancha alcanza su concentración máxima en Cincinnati, tardando 12 horas en pasar por esta estación de control.

El fenol se obtiene en distintos lugares de las riveras del rio Ohio, y sus distancias río arriba, desde Cincinnati son las siguientes:

Ashland, Ky.— 150 millas río arriba	Marietta, O.-303
Huntington, W.Va.-168	Wheeling, W.Va.-385
Pomeroy, O.-222	Steubenville, 0.425
Parkersburg, W.Va.-290	Pittsburgh, Pa.-500

Indíquese el lugar en que probablemente se ha descargado el fenol al río.

9-6. Se. bombea agua de un lago, y a la salida de la bomba circula a través de una tubería larga en flujo turbulento. En el tubo de aspiración se introduce una señal de trazador y la respuesta se mi& en dos puntos del tubo de conducción situado después de la bomba y separados *L* metros. El tiempo medio de residencia del fluido entre los dos puntos de medida es 100 seg, y la varianza de las dos medidas es:

$$\sigma_1^2 = 800 \text{ seg}^2$$
$$\sigma_2^2 = 900 \text{ seg}^2$$

Calcúlese la varianza de una curva C en una sección de este tubo si no hay efectos de extremo y su longitud es $L/5$.

9-7. Sabemos que cuanto más largo es un tubo el flujo a su través se aproxima más al flujo en pistón. Para tener una idea de las magnitudes de la longitud del tubo imaginemos un fluido que circula a través de una tubería de 1 cm de diámetro interno. Si consideramos que se obtiene una RTD análoga para 10 tanques en serie y para flujo en pistón, calcúlese la longitud de tubo que conduciría a flujo en pistón en las siguientes condiciones de flujo:

a) Un líquido (Sc = 1000) que circula con Re_t = 10; 10^3; 10^5.
b) Un gas (Sc = 1) que circula con Re,= 10; 10^3; 10^5.

P-g. Ordénense los siguientes dispositivos según la extensión de sus desviaciones con respecto al flujo en pistón. En todos los casos el recipiente tiene 3 metros de longitud y 3 cm de diámetro interno.

a) Tubo vacio, líquido circulando con Re_t = 10 000.
b) Tubo vacío, gas circulando con Re, = 100 000.
c) Tubo relleno con esferas de 4 mm, ε = 0,4; Re, = 200.

P-P. Se dispone de un reactor tubular en el que se está tratando una corriente gaseosa en flujo laminar. Se pretende cuadruplicar la cantidad de sustancia a tratar (manteniendo τ constante) empleando una de las siguientes alternativas:

a) cuadruplicando la longitud del reactor, permaneciendo constante d_t.
b) duplicando el diámetro del reactor, permaneciendo constante *L*.

Compárense las desviaciones de flujo en pistón de estas dos instalaciones mas grandes con la desviación de la instalación primitiva. Indiquese el escalado que resulta más recomendable.

Duros. Supóngase que los reactores son lo suficientemente largos para que se pueda aplicar el modelo de dispersión, y que se mantiene flujo laminar en todas las instalaciones, aún para módulos de Reynolds bastante grandes.

9-10. En un reactor «cerrado» se mantiene un flujo para el cual D/uL = 0.2, y queremos representar este recipiente por medio de un modelo de tanques en serie. Indíquese el valor de N.

9-11. En una tuberia de 12 metros de longitud, 1 metro esta relleno de material de 2 mm, 9 m de material de 1 cm, y 2 m de material de 4 mm. Estfmese la varianza de la curva C de respuesta para esta sección de relleno si el fluido tarda 2 minutos en pasar a través de esta sección. Supóngase que la fracción hueca del relleno es constante y la intensidad de dispersión, que viene dada por $D/u\, d_p$ = 2, también es constante.

9-12. Introduzcamos el término denominado longitud de la unidad de dispersión, y hagamos que esta sea la de un recipiente que proporciona la mezcla equivalente a la de un tanque ideal con agitación en flujo de mezcla completa.

a) Calcúlese la longitud de la unidad de dispersión para un recipiente lo suficientemente largo, de tal manera que la desviación del flujo en pistón sea pequetía.

b) Calcúlese la longitud de la unidad de dispersión para agua que fluye a través de una tubería con módulos de Reynolds 5, 500 y 50 000

c) Calcúlese la longitud de la unidad de dispersión para agua y aire que fluyen a través de un lecho de relleno con módulo de Reynolds 100.

d) ¿Qué sugiere la respuesta del apartado c) sobre un modelo para un proceso real de mezcla que tiene lugar en un lecho de relleno?

9-13. ***Comportamiento de reactores cortos con flujo laminar.*** Consideremos flujo laminar en un reactor que es demasiado corto para que pueda aplicarse el modelo de dispersión. En este caso resulta muy difícil predecir su comportamiento, aunque pueden estimarse las características más desfavorables de ese reactor. Como ejemplo tomemos la reacción de primer orden $A \rightarrow R$ con $X_{A,\ pistón}$ = 0,99. Recordando que en el flujo laminar la velocidad máxima en el centro del tubo es doble que la velocidad media y representa el menor tiempo de residencia, estímese el límite inferior de la conversión.

9-14. ***Comportamiento de reactores cortos con flujo laminar (continuación).*** Para afinar la predicción del problema anterior téngase en cuenta que el flujo laminar sin difusión molecular, (sin mezcla radial alguna) tiene una RTD dada por:

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{E}_\theta &= \frac{1}{2\theta^3} && \text{para } \tfrac{1}{2} \leq \theta < \infty \\ &= 0 && \text{en otras partes} \end{aligned}\right\} \qquad (9\text{-}78)$$

La contribución radial en la difusión molecular hace mas estrecha esta RTD conduciendo al comportamiento predicho por el modelo de dispersión. En la Fig. 9-P3 se representan estas dos distribuciones.

Como una distribución ancha conduce a una gran desviación con respecto al flujo en pistón, la RTD de la ec. (9-78) representa el comportamiento más desfavorable del reactor. Determínese el límite inferior de la conversión para la reacción del problema anterior y compárense los resultados.

9-15. En un reactor de flujo se estudia la cinética de una reacción homogénea en fase líquida, y para que se aproxime al flujo en pistón el reactor de flujo, de 48 cm. de longitud, se rellena con pastillas de 5 mm de un material no poroso. Calcúlese el coeficiente cinético para una reacción de primer orden si la conversión es del 99 % cuando el tiempo de residencia es de 1 seg.

a) suponiendo que el liquido pasa en flujo en pistón a través del reactor.

b) teniendo en cuenta la desviación del flujo real con respecto al flujo en pistón.

c) Determínese el error en el valor del k calculado si no se tiene en cuenta la desviación del flujo en pistón.

Datos. Fracción hueca, ε = 0,4.
Módulo de Reynolds, Re, = 200.

9-16. Los reactores tubulares para el craqueo térmico se diseñan admitiendo flujo en pistón. Suponiendo que las condiciones de flujo no ideal pueden tener un efecto importante hasta ahora desconocido, hemos de hacer una estimación aproximada de este efecto. Para efectuar los cálculos, supongamos que las condiciones de operación son isotérmicas, que el reactor es tubular de 2,5 cm de diámetro interno, que el módulo de Reynolds es 10 000, y que la reacción de craqueo es aproximadamente de primer orden. Si los cálculos indican que se puede obtener una descomposición del 99% en un reactor de flujo en pistón de 3 m de longitud, calcúlese cuánto ha, de aumentar la longitud del reactor si se tiene en cuenta que el flujo es no ideal,

9-17. Un reactor tiene las características de flujo dadas por la curva no normalizada **E** correspondiente a los datos de la Tabla **9-P17,** y, por la forma de esta curva, deducimos que el modelo de dispersión o el de tanques en serie representara satisfactoriamente el flujo en el reactor.

a) Calcúlese la conversión esperada en este reactor, suponiendo que se ajusta al modelo de dispersión.

b) Calcúlese el número de tanques en serie que representara al reactor así como la conversión esperada, suponiendo que se ajusta al modelo de tanques en serie.

c) Calcúlese la conversión empleando directamente la curva del trazador.

d) Explíquense las diferencias de los resultados, e indiquese cuál es el más adecuado.

TABLA 9-P17

Tiempo	Concentración del trazador	Tiempo	Concentración del trazador
1	9	10	67
2	57	15	47
3	81	20	32
4	90	30	15
5	90	41	7
6	86	52	3
8	77	67	1

Datos: La reacción elemental en fase líquida es A + B → productos, con un gran exceso de B, de forma que la reacción es de primer orden. Además, si el flujo fuese en pistón la conversión en el reactor sería el 99 %.

9-18. Repítase el problema anterior con las siguientes modificaciones: Tiene lugar la reacción elemental en fase líquida A + B→ productos, empleando cantidades equimolares de A y B en la alimentación al reactor. Si existiera flujo en pistón la conversión en el reactor seria del 99 %.

9-19. Se ha construido una tubería de conducción de 100 km de longitud para transportar vino desde una bodega hasta el lugar de distribución. A través de la conducción *fluye* sucesivamente vino blanco y vino tinto. Es evidente que al cambiar de uno a otro se forma una fracción de *vino* rosado. La cantidad de *vino rosado* ha de hacerse mínima debido a que no alcanza buen precio en el mercado.

a) Indíquese cómo afecta el diámetro de la tubería a la cantidad de *vino* rosado que se forma en la operación de cambio, para un módulo de Reynolds dado.

b) Calcúlese el diámetro de la tubería que hará mínima la cantidad de *vino rosado* que se forma durante la operación de cambio, para un caudal determinado, en condiciones de flujo turbulento.

c) Calcúlese el caudal que hemos de elegir para hacer mínima la formación de *vino rosado,* suponiendo que la tubería es la correspondiente al apartado anterior.

9-20. Frecuentemente, por una misma tubería se ha de transportar más de un fluido. Los fluidos se transportan sucesivamente, y al cambiar de uno a otro se forma una zona de contaminación entre los dos fluidos. Designemos por A al fluido que queda en una tubería de 30 cm de diámetro interno y por B al fluido que va a entrar en esa tubería.

a) Calcúlese la extensión de la contaminación del 10 %-90 %, 10 km aguas abajo del punto de entrada de la alimentación, si el módulo de Reynolds medio de los fluidos es 10 000.

b) Calcúlese la extensión contaminada 10 %-99 % para este punto (10 %-99 % es la contaminación de 10 % de B en A, pero solamente de 1 % de A en B).

c) Calcúlese la extensión de la contaminación 10 %-99 %, 160 km aguas abajo del punto de entrada de la alimentación.

d) Indíquese cómo varía la contaminación con la longitud del tubo, para un caudal determinado. Para otros datos véase *Petroleum Refiner*, *37*, 191 (marzo 1958).

9-21. Un fluido residual fuertemente radioactivo se almacena en «tanques de seguridad» constituidos simplemente por tubos largos de diámetro pequeño (por ejemplo, 20 m por 10 cm) ligeramente inclinados. Para evitar la sedimentación y la aparición de «zonas calientes» y también para asegurar uniformidad antes de la toma de muestras, se hace recircular el fluido a través de estos tubos.

Para encontrar el modelo de flujo en estos tanques se recircula el fluido en circuito cerrado, se introduce una pulsación de trazador y se traza la curva de la Fig. 9-P21. Dedúzcase un modelo adecuado para este sistema y evalúense los parametros.

9-22. En las Figs. 9-P22 *a* y 9-P22 *b* se representan los resultados de los ensayos con trazador en dos recipientes diferentes, empleando una entrada de trazador en escalón (cambiando de agua salina a agua dulce). En ambos casos v = 100 litros/min y V = 80 litros. Dedúzcanse modelos de flujo que correspondan a estos resultados.

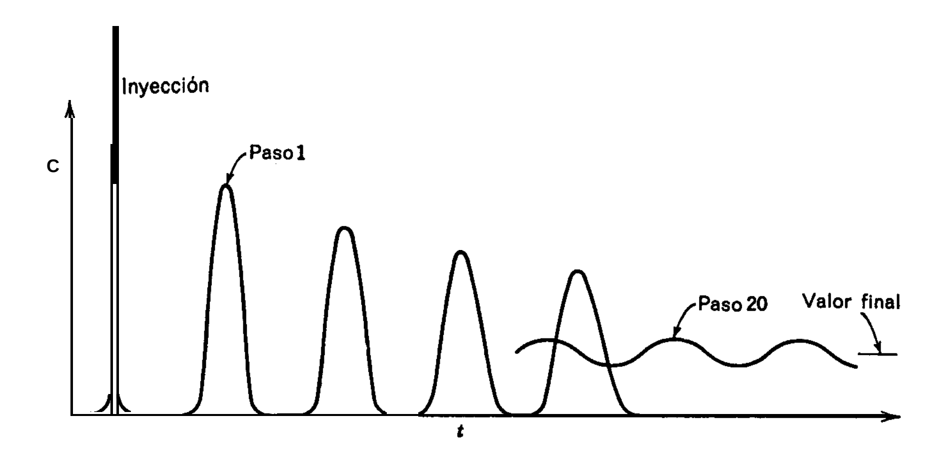
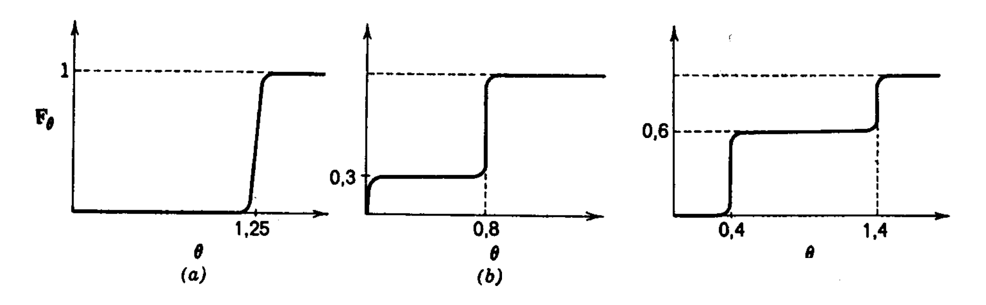


Fig. 9-P21. RTD para un sistema de recirculación cerrado.



Figs. 9-P22 y 9-P23.

9-23. *a)* **Dedúzcase** un modelo que represente el flujo en un recipiente cuya respuesta **adi**mensional a una entrada de trazador en escalón venga dada por la Fig. **9-P23.**

b) Para demostrar que a veces hay mas de un modelo de flujo que se ajusta a una curva de trazador dada, **trátese** de desarrollar un segundo modelo para este recipiente.

9-24. *a)* Esquematicen las principales características de la curva C esperada para el modelo de la Fig. **9-P24.**

b) Repítase para un recipiente cuatro veces mayor (N = 40).

9-25. En un recipiente de volumen V = 100 litros se hace una experiencia con trazador utilizando un caudal de agua v = 100 **litros/min.** En la Fig. **9-P25** se representa la salida correspondiente a una entrada en impulso. **Dedúzcase** un modelo de flujo para este recipiente.

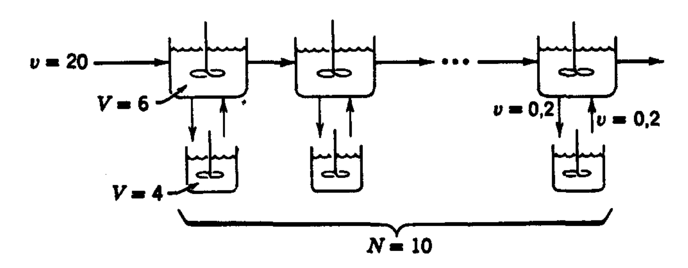
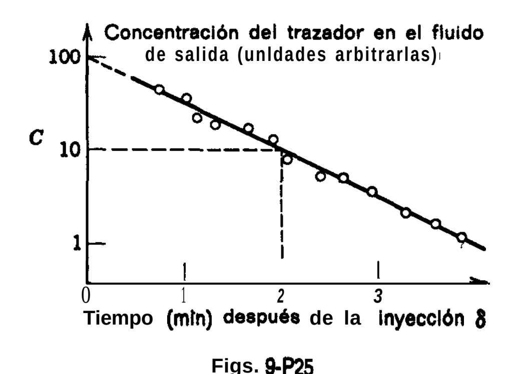


Fig. 9-P24.



Figs. 9-P25

9-26. Se ha encontrado una conversión del 60 % para la descomposición de primer orden en fase gaseosa

$$A \rightarrow 2R$$

que se efectúa en un reactor de flujo de volumen V = 100 cm³, empleando un caudal v_{ent} = 100 cm³/min de una alimentación constituida por 25 % de A y 75 % de inertes.

Antes de evaluar el coeficiente cinético para esta reacción hemos de saber cómo se desplaza el fluido a lo largo del reactor, para lo cual efectuamos la siguiente experiencia con trazador: Introducimos una entrada δ durante la reacción y medimos la concentración a la salida para distintos tiempos. Los resultados se representan en la Fig. 9-P25.

a) Dedúzcase un modelo de flujo para este recipiente.

b) Determínese el coeficiente cinético para la reacción de primer orden.

9-27. Gilliland *et al* (1953) encontraron que el Rujo de un gas trazador a través de un lecho fluidizado ($d_t \cong$ 7,6 cm, $L \cong$ 2 m) de partículas de catalizador se ajusta correctamente por la curva F de la Fig. 9-P27, de pendiente b = −1,5. Dedúzcase. un modelo para representar este flujo. Demuéstrese también que, en general, los valores de a y b están relacionados entre si y con los parámetros del modelo.

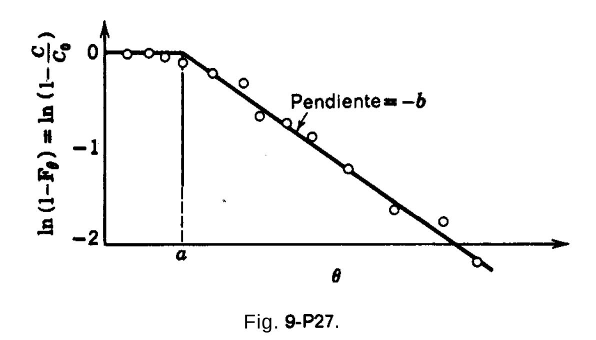


Fig. 9-P27.

9-28. Dada una curva F para dos regiones de flujo en serie, una de las cuales es un tanque ideal con agitación de tamaño conocido, indiquese como se determina la curva F para la otra región.

9-29. Dedúzcanse modelos de flujo para representar los dos conjuntos de curvas de trazador de la Fig. 9-P29.

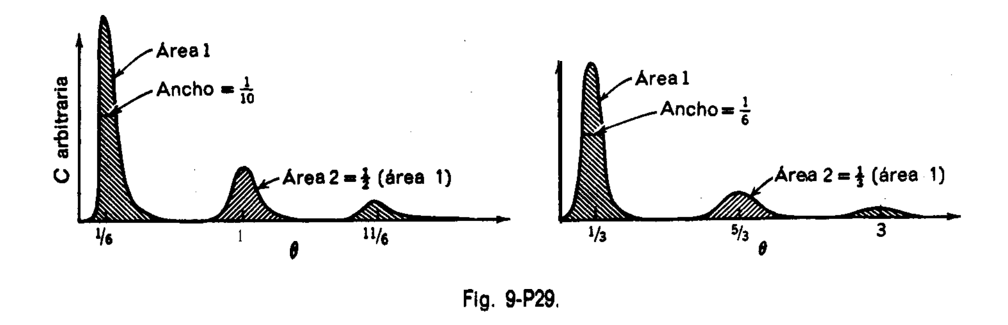


Fig. 9-P29.

9-30. Un reactor experimental de 5 litros produce un polímero de propiedades adecuadas, operando en condiciones de flujo estacionario; y con suficiente agitación. El fluido es bastante viscoso y un experimento discontinuo con un fluido de propiedades físicas similares conduce a una curva de trazador para este reactor representada en la Fig. 9-32 *b*.

En el escalado para operaciones semicontinuas en un reactor de 500 litros se necesita la misma intensidad de agitación, y en principio vamos a mantener la misma potencia de entrada por unidad de volumen de fluido. En la Fig. 9-32 *a* se representa la curva de trazador en estas condiciones, Indíquese si la agitación es suficiente.

9-31. Sospechamos que el reactor de tanque con agitación con los datos siguientes de la curva C no se está comportando de modo ideal. Ajóstese un modelo de flujo a este reactor real. La curva C se obtuvo con un reactor de 100 litros utilizando un caudal de 20 litros de fluido por minuto.

θ	0,1	0,4	0,8	1.5	1,8	2,5	3,7	4,4	5,6	7,1
C_θ	1,4	0,80	0,38	0,12	0,080	0,040	0,020	0,015	0,010	0,006

9-32. El Δ^9-tetrahidrocanabinol es el compuesto de mayor actividad de la marihuana. Cuando el THC marcado con C^{14} se administra por vía intravenosa en el hombre se mantiene en el plasma de acuerdo con las concentraciones siguientes [*Science*, 170, 1320 (1950)]:

Tiempo después de la inyección de THC	Concentración de THC en el plasma a partir de medidas de radioactividad
0	380
15 min	280
30 min	220
45 min	160
1 h	125
2 h	60
3 h	45
6 h	37
24 h	30
48 h	21
72 h	16

a) Ajústense estos datos al modelo de flujo K de la Fig. 9-33 y evalúense los parámetros de este modelo.

b) Como se observa por los datos, la disminución inicial brusca de la concentración seguida de *un* descenso lento sugiere que el THC es absorbido rápidamente por los tejidos, por consiguiente se. elimina lentamente. Si ocurre de este modo, el modelo L es una representación física mas adecuada de este fenómeno que el modelo K. Ajústense los datos al modelo L y evalúense sus parámetros.

c) Compárese para este caso, y en general, los parámetros de estos dos modelos.

9-33. Si la temperatura de *un* reactor se modifica, variará el coeficiente cinético de la reacción y se obtendrán conversiones diferentes, para un tiempo espacial determinado. Supóngase que se hacen experiencias de conversión de este tipo (variando k y manteniendo constante τ) en un reactor detérminado con una reacción de primer orden, y la representación de los valores de C_A/C_{A0} frente a $k\tau$ muestra una pendiente inicial de —2/3 seguida de un descenso exponencial hasta alcanzar el valor límite de C_A/C_{A0} = 0,25 para valores altos de $k\tau$. Dedúzcase un modelo que represente el flujo en este reactor.

9-34. Supóngase que los siguientes valores

$\frac{C_A}{C_{A0}}$	0.5	1	2	4	8	18	38	98	∞
$k\tau$	0.84	0.73	0.60	0,47	0,36	0.28	0.24	0.22	0,20

representan los datos de la experiencia del problema anterior. Determínese un modelo satisfactorio para representar el flujo en este reactor.

9-35. Nos ha ocurrido una desventura. Planeamos que dos estudiantes de ingeniería química, que estaban efectuando sus prácticas de verano, repintaran nuestro reactor, pero al raspar la última capa de la pintura anterior se les derrumbó toda la unidad convirtiéndose en un montón de escamas de herrumbre. Esto nos causó, afortunadamente, sólo un pequeño perjuicio, aunque fue una lástima que desaparecieran aquellos dos muchachos.

Siempre sospechamos que este material se corroía fácilmente. Prescindiendo de nuestros sentimientos, hemos de indicar que las interrupciones son costosas, y que queremos que no vuelva a ocurrir. No estamos trabajando con restricciones económicas y podemos reemplazar el reactor por una unidad comercial que nos garantice flujo en mezcla completa. Estamos seguros que no será tan grande como el anterior.

Puede que no hayamos operado correctamente, ya que empleamos para el reactor un tanque recuperado de gasolina y un agitador movido por un motor «fuera borda», para el mezclador, y teníamos los tubos de entrada y salida muy próximos entre si.

¿Qué volumen ha de tener la unidad comercial para que el producto sea el mismo que el obtenido con el reactor primitivo?

Disponemos de toda la información sobre la unidad, incluyendo los resultados experimentales, determinados por los dos estudiantes, empleando botes de tinta china, una lampara eléctrica, y un fotómetro. Puede imaginarse fácilmente cómo se han hecho las determinaciones.

Datos: Reactor: Tanque cilíndrico de unos 6 m de longitud y 30 m^3 de volumen útil.
Reacción: Elemental de segundo orden. Alimentación equimolar. Conversión del 60 %.
Caudal: 750 l/min.

La lectura 100 en la concentración corresponde a una gran botella de tinta china uniformemente distribuida en el reactor, y se utilizó una botella para cada experiencia.

Tiempo, min	Concentración de la tinta a la salida del reactor
0-20 seg	Fluctuaciones rápidas que pueden llegar hasta 5000
10	90
20	55
30	35
40	20
50	10
60	7
80	3
100	1

10

Mezcla de fluidos

El problema relacionado con la mezcla de fluidos durante la reacción es importante tanto en los sistemas **homogéneos** con reacciones muy **rápidas** como en todos los sistemas **heterogéneos.** Este problema presenta dos aspectos superpuestos: uno el grado ***de segregación*** del fluido, es decir, si la mezcla se efectúa a escala microscópica (mezcla de moléculas individuales) o a escala macroscópica (mezcla de **flóculos,** grupos o agregados de **moléculas),** *y* otro ***el tiempo que tarda en efectuarse*** la ***mezcla,*** **es** decir, si el **fluido** se mezcla rápida o lentamente a su paso a través del recipiente.

En primer lugar vamos a considerar el grado de **segregación** de un fluido. Nos conviene definir los **términos** que representan los casos extremos de esta segregación, para lo cual supongamos que el líquido A se puede comportar de las dos formas indicadas en la Fig. 10-1. En la primera el líquido se comporta como lo imaginamos normalmente, con sus moléculas individuales **moviéndose** libremente en su seno y chocando e **intermezclándose** unas con otras; a este líquido le denominamos ***microfluido.*** En la segunda forma el líquido A está constituido por un gran numero de pequeíios paquetes individuales conteniendo un gran número de moléculas cada uno, del orden de 10^{12} a 10^{18}; a este tipo de líquido le denominamos ***macrofluido.***

Cualquier fluido cuyo comportamiento no corresponda a estas características extremas se denomina ***parcialmente segregado;*** es decir, un microfluido no presenta segregación alguna, un macrofiuido presenta segregación completa, y un fluido

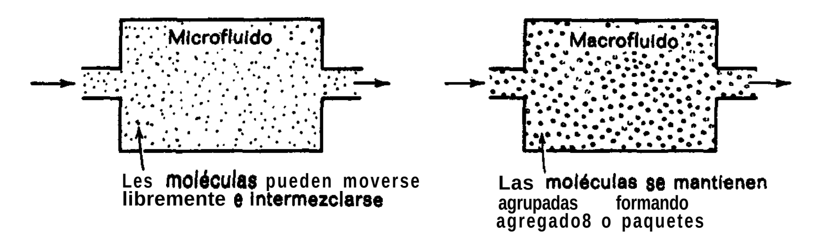


Fig. 10-1. **Flujo de microfluido y macrofluido idealizado. No pueden distinguirse entre sí por medio de trazadores; sin embargo, pueden comportarse de modo diferente en las reacciones químicas.**

real presenta un grado mayor o menor de segregación de acuerdo con sus propiedades y con el tipo de mezcla que se esté efectuando.

Consideremos ahora el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla. En general, distintos tipos de flujo (unos en los que la mezcla tarda poco en efectuarse y otros en los que tarda mucho) a su paso a través del recipiente pueden dar la misma distribución del tiempo de residencia (RTD); por consiguiente, también hemos de tenerlo en cuenta en la descripción del sistema.

En consecuencia, el grado de segregación afecta esencialmente a la mezcla a nivel molecular, mientras que el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla afecta al tipo de flujo global a través del recipiente.

Como el grado de segregación y el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla pueden influir sobre las características de los sistemas de reacción, tanto por lo que respecta a la distribución del producto como a su capacidad, hemos de conocer el tipo de mezcla más adecuado y el modo de favorecerlo. Para ello consideramos los casos extremos de micro y macrofluido, así como los tiempos de mezcla mas grandes y más pequeños. Este estudio va seguido de un breve esbozo de los intentos más recientes para encontrar un modelo que se ajuste al caso intermedio de segregación parcial.

En nuestro desarrollo consideramos, en primer lugar, los sistemas de un solo fluido reaccionante para estudiar desputs los sistemas en que se ponen en contacto dos fluidos para que reaccionen.

MEZCLA DE UN SOLO FLUIDO

Grado de segregación

Normalmente se supone que todo líquido o gas se halla en estado de microfluido, y en todo el estudio que llevamos efectuado hasta ahora sobre reacciones homogéneas hemos considerado que el fluido se comporta como tal microfluido. A continuación vamos a considerar que un solo reactante en estado de macrofluido se trata, sucesivamente, en un reactor discontinuo, en un reactor de flujo en pistón, y en un reactor de mezcla completa, y vamos a ver cómo este estado de agregación puede conducir a resultados diferentes de los que se obtendrían con un microfluido.

Reactor discontinuo. Supongamos que un reactor discontinuo se llena con un macrofluido que contiene el reactante A. ‘Como cada agregado o paquete de este macrofluido se comporta como un pequeño reactor discontinuo, la conversión es la misma en todos los agregados e idéntica a la que se obtendría si el fluido reaccionante fuese un microfluido. Por consiguiente,. para las operaciones discontinuas el grado de segregación no afecta ni a la conversión ni a la distribución del producto.

Reactor de flujo en Pistón. Como este reactor puede considerarse como un flujo de pequeños reactores discontinuos que pasan sucesivamente a través del reci-

piente, la conclusión obtenida para el reactor discontinuo se hace extensiva a las operaciones de flujo en pistón.

Reactor de flujo en mezcla completa. Cuando se introduce en un reactor de mezcla completa un microfluido que contiene el reactante A, como se indica en la Fig. 10-2, la concentración del reactante desciende inmediatamente hasta un valor más bajo y se mantiene en este valor en todos los puntos del reactor, sin que ningún grupo de moléculas conserve su concentración inicial de A. Podemos caracterizar este comportamiento diciendo que cada molécula pierde su identidad y no puede determinarse su pasado histórico; en otras palabras, analizando el contenido del reactor no podemos saber si una molécula ha entrado recientemente o si lleva mucho tiempo en el reactor.

Para un reactor de mezcla completa en el que se esta tratando un microfluido, la conversión de reactante se calcula por los mismos métodos que para las reacciones homogéneas:

$$X_A = \frac{(-r_A)V}{F_{A0}} \tag{5-9}$$

o cuando no hay variación de densidad:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{(-r_A)\bar{t}}{C_{A0}} \tag{10-1}$$

siendo $\bar{t}$ el tiempo medio de residencia del fluido por el reactor.

Cuando se introduce un macrofluido en un reactor de flujo de mezcla completa, la concentración de reactante en los agregados no desciende inmediatamente hasta un valor mas bajo, sino que va disminuyendo paulatinamente como si se tratara de un reactor discontinuo. Por consiguiente, las moléculas del macrofluido no pierden su identidad; su pasado histórico no es desconocido y puede estimarse su edad analizando sus agrupaciones moleculares.

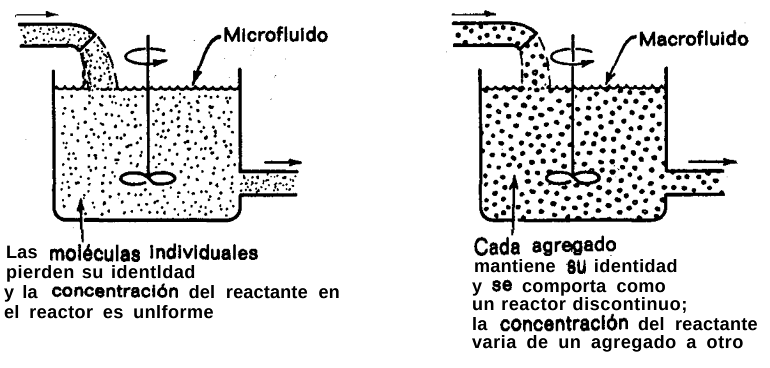


Fig. 10-2. Diferencia entre el comportamiento de los microfluidos y los maorofluidos en reactores de flujo en mezcla completa.

Para' determinar la ecuación de diseño .de un reactor de **mezcla** completa para un macrofluido. imaginemos, en primer lugar, todos los millones y millones de pequeños agregados del mismo tamaño del macrofluido entremezclandose entre sí y **comportándose** cada uno como un reactor discontinuo. La extensión de la reacción en cada agregado depende solamente del tiempo de permanencia en el reactor y de la cinética de la reacción; cumpliéndose también esto para cualquier agregado de la corriente de salida. Por consiguiente, la fracción de reactante no convertida en la corriente de salida se obtiene determinando la **extensión** de la reacción de todos los agregados de dicha corriente, es decir, para la corriente global de salida de un macrofluido podemos poner:

$$\begin{pmatrix}\text{Fracción de}\\ \text{reactante no}\\ \text{convertido}\end{pmatrix} = \sum_{\substack{\text{Todos los}\\ \text{agregados}\\ \text{de la corriente}\\ \text{de salida}}} \begin{pmatrix}\text{Fracción de reactante}\\ \text{que permanece en un}\\ \text{agregado de edad}\\ \text{comprendida entre}\\ t \text{ y } t + \Delta t\end{pmatrix} \begin{pmatrix}\text{Fracción de la corriente}\\ \text{de salida constituida}\\ \text{por agregados de edad}\\ \text{comprendida entre}\\ t \text{ y } t + \Delta t\end{pmatrix} \tag{10-2}$$

Como la RTD de los agregados en el reactor viene dada por la función de distribución de edad a la salida, definida en el capítulo 9. la **ec.** (10-2) se transforma en:

$$1 - \bar{X}_A = \frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \int_0^\infty \left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{\text{discontinuo}} \mathbf{E}\, dt \tag{10-3}$$

Para los reactores de mezcla completa se conoce la función de distribución de edad a la salida; por lo tanto, según lo que hemos visto en el capítulo 9, la **fracción** de la corriente de salida con edad comprendida entre t y $t + dt$, es:

$$\mathbf{E}\, dt = \frac{v}{V} e^{-vt/V}\, dt = \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}}\, dt \tag{10-4}$$

Sustituyendo esta expresión en la **ec. (10-3)** resulta:

$$1 - \bar{X}_A = \frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \int_0^\infty \left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{\text{discontinuo}} \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}}\, dt \tag{10-5}$$

Ésta es la ecuación general para determinar la conversión de un macrofluido en un reactor de mezcla completa y puede resolverse si se conoce la cinética de reacción. A continuación consideramos distintos órdenes de reacción.

Para una ***reacción de primer orden*** la expresión para operaciones. discontinuas, deducida en el capítulo 3, es:

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{\text{discontinuo}} = e^{-kt} \tag{10-6}$$

que también se aplica a la conversión de cualquier agregado aislado. Sustituyendo la ec. (10-6) en la ec. (10-5), obtenemos:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \frac{1}{\bar{t}}\int_0^\infty e^{-kt}e^{-t/\bar{t}}\,dt$$

que integrada da la expresión para la conversión de un macrofluido en un reactor de mezcla completa:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1+k\bar{t}} \tag{10-7}$$

Esta ecuación es idéntica a la que se obtiene para la reacción de primer orden de un microfluido (véase por ejemplo la ec. (6-5)); por consiguiente, encontramos que para las reacciones de primer orden el grado de segregación no influye en la conversión.

Para una ***reacción de segundo orden*** con un solo reactante, la ecuación de conversión en un reactor discontinuo, deducida de la ec. (3-16). es:

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{\text{discontinuo}} = \frac{1}{1+C_{A0}kt} \tag{10-8}$$

Sustituyendo la ec. (10-8) en la (10-5) obtenemos:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \frac{1}{\bar{t}}\int_0^\infty \frac{e^{-t/\bar{t}}}{1+C_{A0}kt}\,dt$$

Haciendo $\alpha = 1/C_{A0}k\bar{t}$ y operando en unidades de tiempo reducido $\theta = t/\bar{t}$, esta expresión se convierte en:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \alpha e^{\alpha}\int_\alpha^\infty \frac{e^{-(\alpha+\theta)}}{\alpha+\theta}\,d(\alpha+\theta) = \alpha e^{\alpha}\,\text{ei}(\alpha) \tag{10-9}$$

Esta es la expresión correspondiente a la conversión, para la reacción de segundo orden, de un macrofluido en un reactor de mezcla completa. La integral, representada por ei(α) o por —Ei (-α) se denomina ***integral exponencial;*** sola-

mente es función de α y su valor se encuentra en numerosas tablas de integrales. Esta ecuación se puede comparar con la expresión correspondiente de los microfluidos :

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + C_A k\bar{t}} \tag{10-10}$$

Para una *reacción de orden n,* la conversión en un reactor discontinuo puede calcularse por los métodos indicados en el capítulo 3, dando:

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{\text{discontinuo}} = [1 + (n - 1)C_{A0}^{n-1}kt]^{1/(1-n)} \tag{10-11}$$

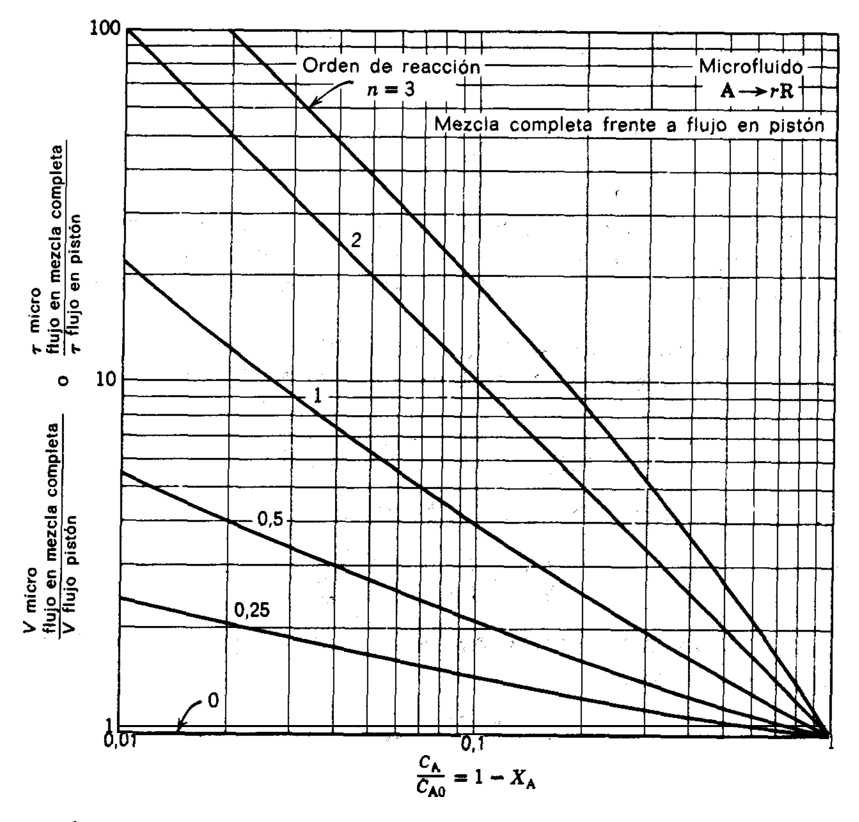


Fig. 10-3. Comparación entre el comportamiento de un. reactor de flujo en mezcla completa y un reactor de Flujo en pistón, cuando en ambos se está tratando un microfluido con ecuaciones cinéticas de orden n y $\varepsilon_A = 0$.

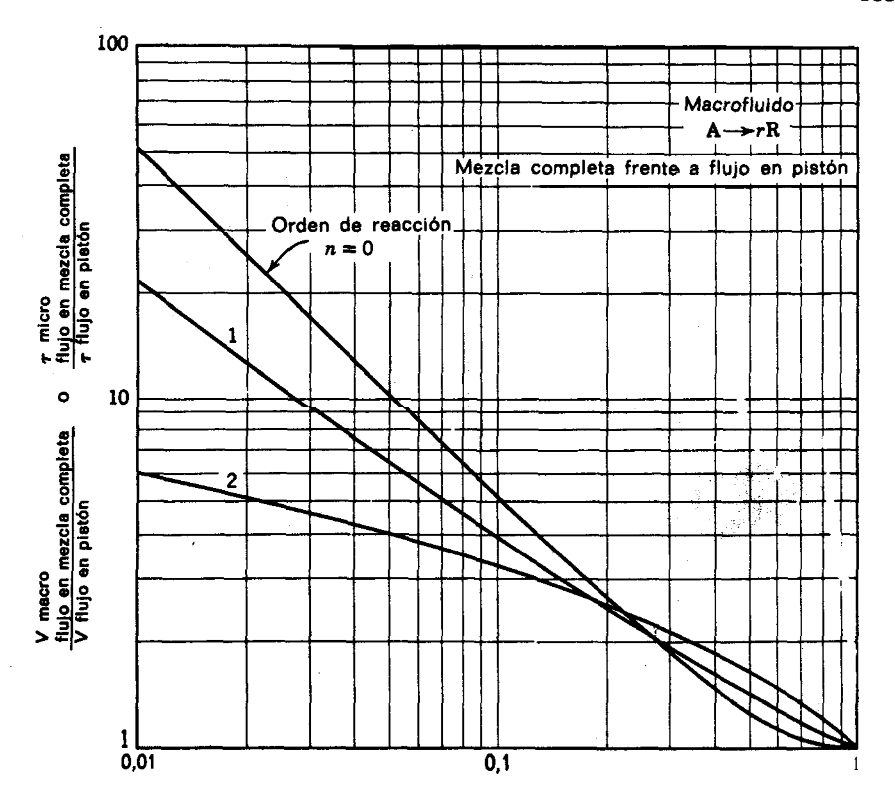


Fig. 10-4. Comparación entre el comportamiento de un reactor de flujo en mezcla completa y un reactor de flujo en pistón, cuando en ambos se está tratando un macrofluido con ecuaciones cinéticas de orden n y $\varepsilon_A = 0$.

Sustituyendo en la ec. (10-5) da la conversión de un macrofluido para una reacción de orden n.

En las Figs. 10-3, 10-4 y 10-6 se representa gráficamente la diferencia entre el comportamiento de los macro y microfluidos en los reactores de mezcla completa. Obsérvese que al aumentar la segregación aumenta el rendimiento del reactor para reacciones de orden mayor que la unidad y disminuye para reacciones de orden menor que la unidad. En la Tabla 10-1 se resumen las relaciones empleadas para la construcción de estos diagramas. Greenhalgh y otros (1959) emplearon un tipo de representación distinto al de estas gráficas.

Mezcla de fluidos con tiempos de mezcla pequeña y grande

Cada tipo de flujo de fluido que atraviesa un recipiente lleva asociada una

TABLA 10-1. Ecuaciones de conversión, en reactores ideales, para macrofluidos y microfluidos con $\varepsilon = 0$

	Flujo en pistón	Mezcla completa	
	Microfluido o macrofluido	Microfluido	Macrofluido
Ecuación cinética general	$\tau = -\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{-r}$	$\tau = \frac{C_0 - C}{-r}$	$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{1}{\tau}\int_0^\infty \left(\frac{C}{C_0}\right)_{\text{discontinuo}} e^{-t/\tau}\, dt$
Reacción de orden n $(R = C_0^{n-1}k\tau)$	$\frac{C}{C_0} = [1 + (n - 1)R]^{1/(1-n)}$ $R = \frac{1}{n-1}\left[\left(\frac{C}{C_0}\right)^{1-n} - 1\right]$	$\left(\frac{C}{C_0}\right)^n R + \frac{C}{C_0} - 1 = 0$ $R = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right)\left(\frac{C_0}{C}\right)^n$	$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{1}{\tau}\int_0^\infty [1 + (n - 1)C_0^{n-1}kt]^{1/(1-n)} e^{-t/\tau}\, dt$
Reacción de orden 0 $\left(R = \frac{k\tau}{C_0}\right)$	$\frac{C}{C_0} = 1 - R, \quad R \leqslant 1$ $C = 0, \quad R \geqslant 1$	$\frac{C}{C_0} = 1 - R, \quad R \leqslant 1$ $C = 0, \quad R \geqslant 1$	$\frac{\bar{C}}{C_0} = 1 - R + Re^{-1/R}$
Reacción de primer orden $(R = k\tau)$	$\frac{C}{C_0} = e^{-R}$ $R = \ln \frac{C_0}{C}$	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + R}$ $R = \frac{C_0}{C} - 1$	$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{1}{1 + R}$ $R = \frac{C_0}{C} - 1$
Reacción de segundo orden $(R = C_0 k\tau)$	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + R}$ $R = \frac{C_0}{C} - 1$	$\frac{C}{C_0} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4R}}{2R}$ $R = \left(\frac{C_0}{C} - 1\right)\frac{C_0}{C}$	$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{e^{1/R}}{R}\, \mathrm{ie}\left(\frac{1}{R}\right)$

$R = C_0^{n-1}k\tau$, **módulo de reacción para una reacción de orden n, un factor de tiempo o de capacidad.**
$\tau = \bar{t}$ **ya que siempre $\varepsilon = 0$.**

función de distribución del tiempo de residencia RTD, o una función de distribución de edad de salida E perfectamente definidas; sin embargo, no se cumple la condición inversa, es decir, cada RTD no define un tipq específico de flujo. Por consiguiente, distintos tipos de flujo (unos con un tiempo de mezcla de fluidos pequeño y otros grande) pueden dar la misma RTD.

Vamos a determinar los tipos de flujo que corresponden a diferentes RTD.

RTD **pulsación** idealizada. Por consideraciones teóricas se deduce que el único tipo de flujo que se ajusta a esta RTD es aquel en el que no hay intermezcla de fluidos de edades diferentes, es decir el de flujo en pistón. En consecuencia, es igual que se trate de micro o de macrofluido. Por otra parte, como no hay mezcla de fluidos de edades diferentes no le afecta el que el tiempo de mezcla sea grande 0 pequeño.

RTD exponencial **decreciente.** Puede dar esta RTD el reactor de flujo en mezcla completa. Sin embargo, otros tipos de flujo puede dar también esta RTD; por ejemplo, un conjunto de reaetores de flujo en pistón de longitud conveniente dispuestos en paralelo, un reactor de flujo en pistón con corrientes laterales, o una combinación de estos. En la Fig. 10-5 se representan algunos de estos modelos. Obsérvese que en los modelos *a* y *b* los elementos de fluido que entran al sistema

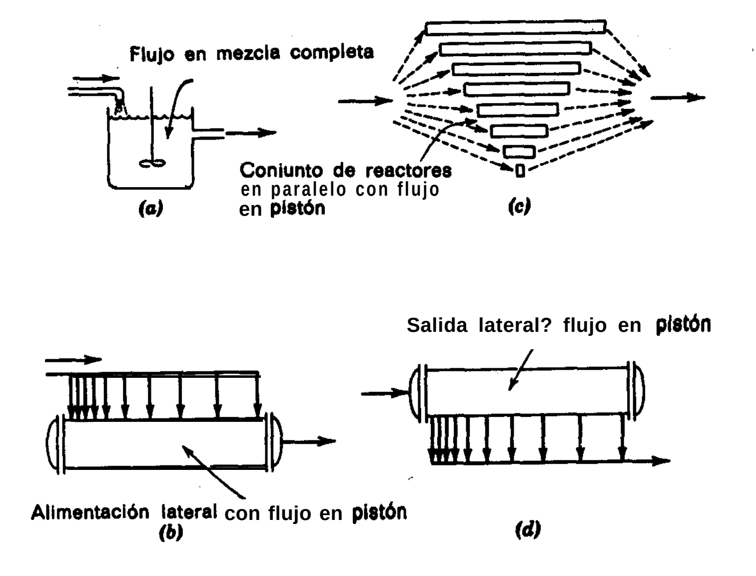


Fig. 10-5. Cuatro dispositivos de contacto que pueden dar la misma RTD exponencial decreciente. Los casos a y b representan la mezcla más rápida posible de elementos de fluido de edades diferentes, mientras que en los casos c y d esta mezcla se efectúa lo más tarde posible.

se mezclan inmediatamente con elementos de edades diferentes, mientras que en los modelos c y *d* no se efectúa este tipo de mezcla.

Ahora bien, por definición de macrofluido la mezcla a escala molecular se efectúa con tiempos de mezcla grandes (no de modo absoluto) en todos estos modelos de flujo. Por otra parte, para microfluidos los tiempos de mezcla más pequeños posibles se obtienen con los modelos *a* y *b*, mientras que los tiempos de mezcla más grandes se obtienen con los modelos c y *d*. Por consiguiente, la conversión para macrofluidos (en todos los casos) y para microfluidos cuando el tiempo de mezcla es máximo, será la misma y vendrá dada por la ec. (10-5), mientras que la conversión para microfluidos cuando el tiempo de mezcla es mínimo viene dada por la ecuación general de diseño de los reactores de mezcla completa, ecs. (10-1) 6 (5-13).

RTD arbitraria. Por extensión de este razonamiento vemos que cuando la RTD está próxima a la de flujo en pistón, tanto el estado de segregación del fluido como el hecho de que el tiempo de mezcla sea grande o pequeño, tienen poca influencia sobre la conversión. Sin embargo, cuando la RTD se aproxima a la exponencial decreciente del flujo en mezcla completa, el estado de segregación y el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla tienen cada vez mayor importancia.

Para una RTD arbitraria un caso extremo de comportamiento está representado por el macrofluido y por el microfluido con un tiempo de mezcla grande; en este caso la expresión de diseño viene dada por la ec. (10-3). El otro caso extremo esta representado por el microfluido con un tiempo de mezcla mínimo; para este caso la expresión de diseño ha sido deducida por Zwietering (1959) pero su empleo resulta difícil. Para un estudio general de estos casos extremos en función de los modelos de flujo de las Figs. 10-5 *b* y 10-5 *d*, véase también Weinstein y Adler (1967).

Aunque estos casos extremos dan los límites superior e inferior de la conversión esperada en los recipientes reales, generalmente resulta más sencillo y preferible deducir un modelo que se aproxime suficientemente al recipiente real, y calcular después las conversiones a partir de este modelo. En realidad esto es lo que hemos hecho para la construcción gráfica de la Fig. 9-23 con reacciones de segundo orden y dispersión axial.

Resumen de conclusiones para un solo fluido

1. *Factores que afectan a las características de un reactor.* En general podemos escribir :

$$\textbf{Características: } X_A \text{ o } \varphi\left(\frac{R}{A}\right) = f\begin{pmatrix}\text{cinética, RTD, grado de segregación,} \\ \text{tiempo que tarda en efectuarse la} \\ \text{mezcla}\end{pmatrix} \qquad \textbf{(10-12)}$$

2. Efecto de la cinética o del orden de reacción. La segregación y el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla afectan a la conversión del reactante del modo siguiente :

$$\text{Para } n > 1 \ \ldots\ X_{\text{macro}} \text{ y } X_{\text{micro, tiempo de mezcla grande}} > X_{\text{micro, tiempo de mezcla pequeño}}$$

Para n < 1 se cumple la desigualdad inversa, y para $n = 1$ la conversión no depende de estos factores. De acuerdo con estos resultados, la segregación. y el tiempo de mezcla grande aumentan la conversión cuando n $>$ 1, y la disminuyen cuando es $n < 1$.

3. *Efecto de los factores de mezcla sobre las reacciones de orden distinto a uno.* La segregación no tiene influencia alguna en el flujo en pistón; sin embargo, influye cada vez más sobre la eficacia del reactor a medida que la RTD va pasando de flujo en pistón a flujo en mezcla completa.

El tiempo qué tarda en efectuarse la mezcla no tiene influencia alguna en los macrofluidos en cualquier flujo y para el flujo en pistón en cualquier fluido; sin embargo, cada vez afecta más a la eficacia a medida que la RTD se aproxima al flujo en mezcla completa y cuando el comportamiento se va aproximando al de microfluido.

4. *Efecto de la conversión.* Para conversión baja X no depende de la RTD, del tiempo en que tarda en efectuarse la mezcla, ni de la segregación. Para conversiones intermedias, la RTD empieza a influir sobre X; sin embargo, el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla y la segregación aún no tiene prácticamente influencia. Este es el caso del ejemplo (10-1). Finalmente, para conversiones altas todos estos factores pueden tener gran importancia.

5. Efecto sobre la distribución del producto. Aunque la segregación y el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla generalmente pueden despreciarse cuando se trata de reacciones simples, en el caso de reacciones múltiples el efecto de estos factores sobre la distribución del producto puede ser de gran importancia, aun para conversiones bajas.

Como ejemplo, consideremos la polimerización con radicales libres. Cuando se forman radicales libres en diversos puntos del reactor se disparan reacciones en cadena extremadamente rápidas, a veces con miles de etapas en una fracción de segundo. Por consiguiente, la velocidad de reacción y la conversión en un punto pueden ser muy altas. En este caso las regiones inmediatas de las moléculas reaccionantes y crecientes, es decir el grado de segregación del fluido, puede afectar mucho al tipo de polímero formado.

Ejemplo 10-1. Efecto de la segregación y del tiempo en que tarda en efectuarse la mezcla sobre la conversión

En un reactor cuya RTD es la que se representa en la Fig. 10-E1 se efectúa una reacción de segundo orden. Calcúlese la conversión para los esquemas de flujo indicados en esta figura. Para simplificar los cálculos tómese $C_0 = 1$, $k = 1$ y $\tau = 1$ para cada unidad.

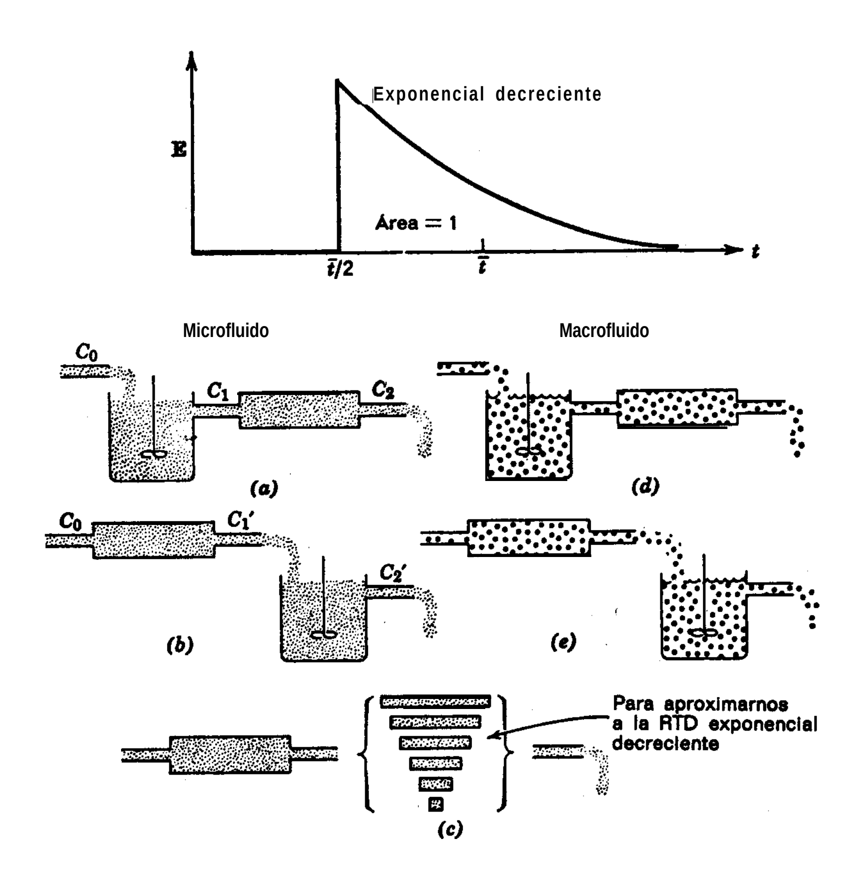


Fig. 10-E1. (a) Microfluido, mezcla rápida a nivel molecular. (*b*) Microfluido, mezcla ligeramente retrasada a nivel molecular. (c) Microfluido, mezcla retrasada a nivel molecu'ar. (*d*) Macrofluido, mezcla rápida da elementos. (e) Macrofluido, mezcla retrasada de elementos.

Solución. *Esquema a.* Con referencia a la Fig. 10-E1 *a*, para el reactor de mezcla completa

$$\tau = 1 = \frac{C_0 - C_1}{kC^2} = \frac{1 - C_1}{C_1^2}$$

o bien

$$C_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4}}{2} = 0{,}618$$

Para el reactor de flujo en pistón:

$$\tau = 1 = -\int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{kC^2} = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1}\right)$$

o bien

Micro-tiempo de mezcla pequeño: $C_2 = \frac{C_1}{C_1 + 1} = \frac{0{,}618}{1{,}618} = 0{,}382$

Esquema b. Con referencia a la Fig. 10-1 *b*, para el reactor de flujo en pistón tendremos:

$$\tau = 1 = -\int_{C_0}^{C_1'} \frac{dC}{kC^2} = \frac{1}{C_1'} - 1$$

o

$$C_1' = 0{,}5$$

Para el reactor de mezcla completa:

$$\tau = 1 = \frac{C_1' - C_2'}{kC_2'^2} = \frac{0{,}5 - C_2'}{C_2'^2}$$

o bien

Micro-tiempo de mezcla bastante grande: $C_2' = 0{,}366$

Esquemas c, d y e. La función de distribución de edad de salida para el sistema formado *por* dos reactores del *mismo* tamaño está indicada en la Fig. 9-29:

$$\mathbf{E}_\theta = 2e^{1-2\theta} \qquad \text{si} \quad \theta > \tfrac{1}{2}$$
$$= 0, \qquad \text{si} \quad \theta < \tfrac{1}{2}$$

o

$$\mathbf{E} = \frac{2}{\bar{t}} e^{1-2t/\bar{t}}, \qquad \text{si} \quad \frac{t}{\bar{t}} > \tfrac{1}{2}$$

$$= 0, \qquad \text{si} \quad \frac{t}{\bar{t}} < \tfrac{1}{2}$$

Entonces la ec. (10-3) se transforma en:

$$C = \int_{\bar{t}/2}^{\infty} \frac{1}{1 + C_0kt} \cdot \frac{2}{\bar{t}} e^{1-2t/\bar{t}}\, dt$$

Como el tiempo medio de residencia en el sistema de los dos reactores es $\bar{t}$ = 2 min, tenemos:

$$C = \int_1^\infty \frac{e^{1-t}}{1+t}\, dt$$

y sustituyendo 1 + t por x obtenemos la integral exponencial:

$$C = \int_2^\infty \frac{e^{2-x}}{x}\, dx = e^2 \int_2^\infty \frac{e^{-x}}{x}\, dx = e^2 \mathrm{ei}(2)$$

En cualquier tabla de integrales encontramos que ei(2) = 0,04890, con lo que :

Microfluido-tiempo de mezcla grande. y macrofluido-tiempo de mezcla grande o pequeño: C = 0,362.

Los resultados de este ejemplo confirman las conclusiones anteriores de que los macrofluidos y los microfluidos con tiempo de mezcla grande conducen a conversiones más altas que los microfluidos con tiempo de mezcla pequeño para reacciones de órdenes mayores que la unidad. La diferencia es pequeña, en este caso, porque los grados de conversión son bajos; sin embargo. estas diferencias se hacen mayores al acercarse las conversiones a la unidad.

Modelos para segregación parcial

Se han sugerido numerosos métodos para el tratamientó de grados intermedios de segregación. Indicamos brevemente a continuación algunos de ellos.

Intensidad de segregación. Danckwerts (1958) consideró que en la segregación parcial, moléculas de edades y composiciones diferentes, se intermezclan y se difunden con cierta extensión de agregado a agregado. Sin embargo, supone que las fluctuaciones en la composición originadas por estas perturbaciones dentro de un agregado se equilibran rápidamente, de modo que si se efectuara un análisis se obtendría solamente la edad media o la composición media del agregado. Basándose en esto define la intensidad de segregación de un fluido en un recipiente como:

$$J = \frac{\text{variación de la edad media de los agregados}}{\text{variación de las edades de las moléculas individuales}} =$$

$$= \frac{\sigma^2_{\text{agregados}}}{\sigma^2_{\text{moléculas}}} = \frac{\sigma^2_{\text{agregados}}}{\int_0^\infty (t-\bar{t})^2 \mathbf{E}\, dt} \qquad (10\text{-}13)$$

Con esta definición el límite superior de J es la unidad para un macrofluido y cualquier RTD. El límite inferior es cero para un microfluido con flujo en mezcla completa; para cualquier otro RTD el límite inferior para un microfluido se encuentra entre cero y uno, según la RTD. Obsérvese que con esta definición J no es una medida independiente del grado de segregación ya que también se tiene en cuenta la RTD. Por otra parte, ha de conocerse también el tiempo necesario para que se efectúe la mezcla antes de que puedan determinarse las conversiones de acuerdo con esta definición.

En vez de edades podríamos medir concentraciones de los componentes y extender esta medida al grado de segregación de corrientes separadas de fluidos. Para un conocimiento más amplio de esta aproximación a la segregación parcial véase Danckerts (1957, 1958), Zwietering (1959) y Rippin (1967). Hemos de indicar que ha sido difícil aplicar estos conceptos a los sistemas reales.

En el problema 10-10 se aclara esta definición con un ejemplo sencillo e irreal.

Modelo de coalescencia. Curl (1963) propuso una medida distinta de la segregación parcial basada en el modelo de la fase dispersa de gotas que fluyen a través de un tanque con agitación ideal. Supóngase que tiene lugar una reacción en estas gotas; entonces, si no hay coalescencia de gotas todas ellas tendrán concentraciones diferentes y esta fase se comportará como un macrofluido. Por el contrario, si hay coalescencia de gotas y dispersión posterior, sus composiciones tenderán a igualarse a medida que aumente el número de coalescencias y dispersiones, y el comportamiento de esta fase se aproximará al de un microfluido. Por consiguiente, el parámetro de coalescencia de este modelo es:

$$Z = \begin{pmatrix} \text{número medio de coalescencias experimentado por} \\ \text{una gota a su paso a través del recipiente} \end{pmatrix} \qquad (10\text{-}14)$$

y con esta definición

$$Z \rightarrow 0 \text{ representa un macrofluido}$$
$$Z \rightarrow \infty \text{ representa un microfluido}$$

Spielman y Levenspiel (1965) indicaron cómo puede obtenerse fácilmente la conversión a partir de este modelo utilizando un método de Monte Carlo modificado. En la Fig. 10-6 se representan las curvas obtenidas por estos investigadores para segregación parcial en reacciones de orden cero y orden dos. También pusieron de manifiesto la versatilidad de este procedimiento, que puede utilizarse para cualquier cinética, para reacciones simples y múltiples, para corrientes de alimentación múltiple, y para cualquier RTD. Recientemente Rao y Dunn (1970) utilizaronla aproximación de Monte Carlo para reacciones con una sola corriente y con corrientes separadas por alimentaciones laterales en flujo disperso en pistón.

Modelo de dos entornos. En este modelo Ng y Rippin (1965) consideran que un reactor con RTD arbitraria está constituido por agrupaciones de fluido no mezclado que entra (entorno de entrada) y agrupaciones de fluido ya mezclado (entorno de salida). Además proponen los posibles mecanismos siguientes, por medio de los cuales el fluido se mueve de un entorno a otro:

a) La velocidad de transporte es proporcional a la cantidad de sustancia que permanece en el entorno de entrada.

b) La velocidad de transporte es proporcional a la diferencia de concentración entre los dos entornos.

Estos mecanismos reflejan sucesivamente el transporte turbulento y el difusional. Aún así, para cualquier RTD arbitraria, este modelo no tiene en cuenta el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla.

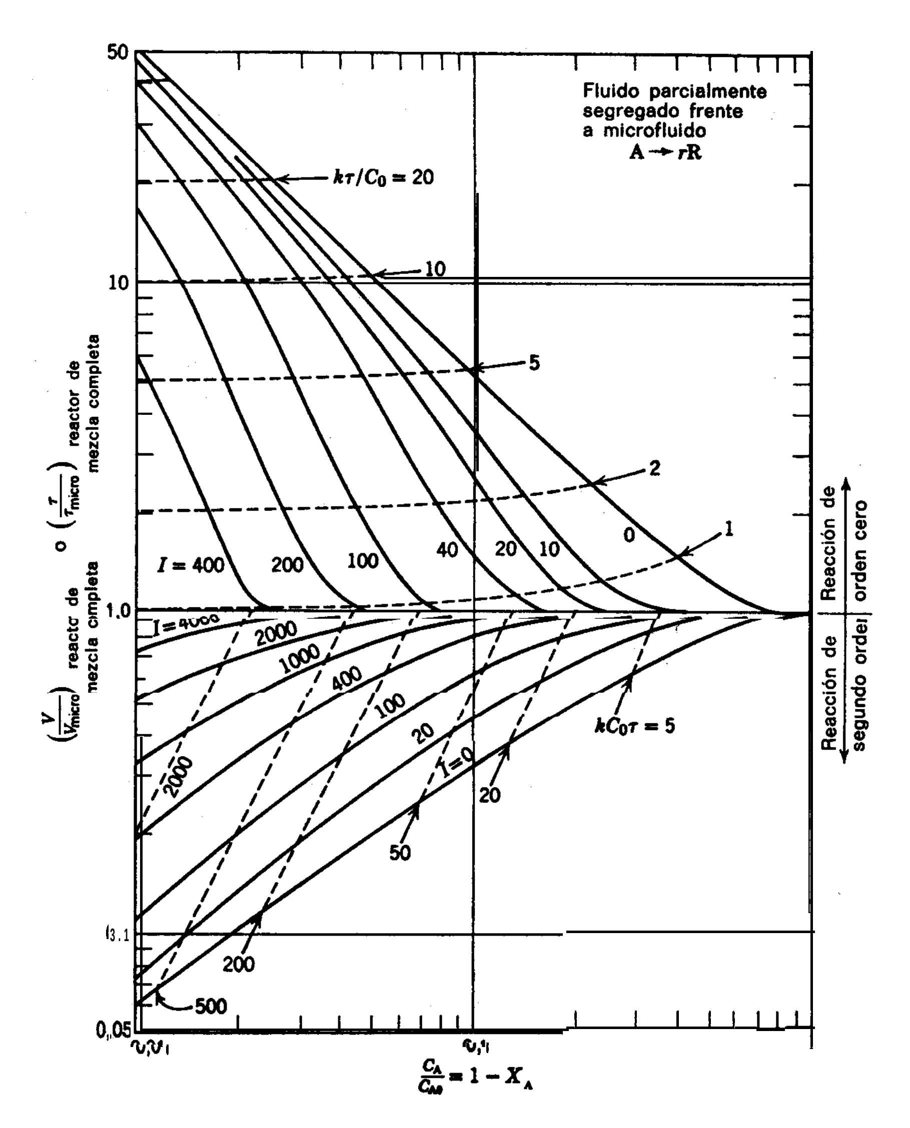


Fig. 10-6. Comparación entre el funcionamiento de tos reactores de mezcla completa en el tratamiento de fluidos con coalescencia (parcialmente segregados) y microfluidos, para reacciones de orden cero y con orden dos, con $\varepsilon_A = 0$.

Suzuki (1970) propuso un modelo algo similar, a excepción de que las agrupaciones del fluido que entra se reducen a una velocidad que depende de su tamaño y de la potencia de agitación. Con este modelo no resultan difíciles los cálculos

de la conversión para un reactor de mezcla completa. Para visualizar este modelo imaginemos que entran en un recipiente grandes cubos de hielo (entorno de entrada), después se rompen y funden para dar agua (entorno de salida); la corriente de salida estará constituida por agua y cubos de hielo de distintos tamaños parcialmente fundidos.

Aplicaciones y **extensiones.** Vamos a estimar cuanto tiempo mantiene su identidad un elemento de un fluido ordinario. En primer lugar, todos los elementos ***grandes se*** rompen para dar elementos más pequeños por acción de la turbulencia originada por los agitadores, deflectores, etc.; la teoría de mezcla estima el tiempo necesario para esta ruptura.

Los ***elementos pequeños*** pierden su identidad por acción de la difusión molecular, y la ecuación de recorrido aleatorio de Einstein estima este tiempo por:

$$t = \frac{(\text{tamaño del elemento})^2}{(\text{coeficiente de difusión})} = \frac{d^2_{\text{elemento}}}{\mathscr{D}}$$

Por consiguiente, un elemento de agua de 1 micrón de tamaño debe perder su identidad en un tiempo muy corto, aproximadamente:

$$t = \frac{(10^{-4}\ \text{cm})^2}{10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}} = 10^{-3}\ \text{seg}$$

mientras que un elemento de un polímero viscoso de tamaño de 100 micras y 1000 veces mas viscoso que el agua mantendrá su identidad durante un tiempo grande, aproximadamente:

$$t = \frac{(10^{-2}\ \text{cm})^2}{10^{-8}\ \text{cm}^2/\text{s}} = 10^4\ \text{seg} \approx 3\ \text{h}$$

En consecuencia, los fluidos ordinarios se comportan como microfiuidos excepto cuando las sustancias son muy viscosas y en sistemas en que se están efectuando reacciones muy rápidas.

Los conceptos de micro y macrofluido tienen una particular importancia en los sistemas heterogéneos ya que generalmente una de las dos fases de estos sistemas se aproxima a un macrofluido. Por ejemplo, la fase sólida de un sistema sólido-fluido puede tratarse exactamente como un macrofluido porque cada partícula del sólido es un agregado distinto de moléculas. Entonces, para estos sistemas el punto de partida para el diseño es la ec. (10-3) con la expresión cinética adecuada. También, como ejemplo, tenemos que la fase dispersa de un sistema líquido-líquido está parcialmente segregada. Esta segregación aumenta a medida que disminuye

la coalescencia de las gotas. En este caso se aplica directamente el modelo de coalescencia de Curl de la segregación parcial.

En los capítulos siguientes aplicamos estos conceptos de micro y macrofluidos a distintos tipos de sistemas heterogéneos.

MEZCLA DE DOS FLUIDOS MISCIBLES

Vamos a considerar ahora el proceso de mezcla de dos fluidos reactantes A y B totalmente miscibles, cuando entran simultáneamente al reactor en dos corrientes separadas. La mezcla de dos fluidos inmiscibles se estudiara en los capítulos correspondientes a las reacciones heterogéneas y dejamos para aquel lugar el estudio de estos sistemas.

Cuando se mezclan dos fluidos miscibles A y B, suponemos que primero se forma una mezcla homogénea y después se efectúa la reacción. Sin embargo, cuando el tiempo necesario para que resulte homogénea la mezcla de A y B no es pequeño con respecto al tiempo necesario para que se efectúe la reacción, habrá reacción durante el proceso de mezcla. En este caso será importante el problema de la mezcla, acentuándose para las reacciones muy rápidas o cuando los fluidos reactantes son muy viscosos.

Para ayudar a comprender lo que ocurre cuando dos fluidos reaccionantes A y B se ponen en contacto y se mezclan, supongamos que disponemos de A y B en los estados de macro y microfluido. En un reactor mezclamos A micro con B micro, y en otro reactor mezclamos A macro con B macro, y dejamos que reaccionen. En las condiciones de A y B como microfluidos se comportan del modo esperado y la reacción también se efectúa del modo esperado. Sin embargo, cuando se encuentran en estado de macrofluidos no se producirá reacción porque las moléculas de A no pueden ponerse en contacto con las de B. Estos dos casos se representan en la Fig. 10-7, para los comportamientos extremos.

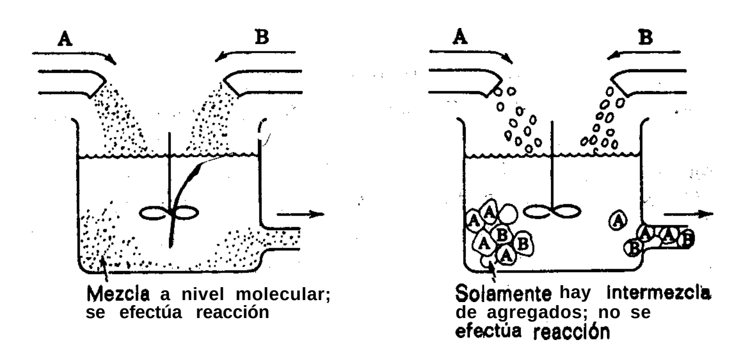


Fig. 10-7. Diferencia entre el comportamiento de microfluidos y macrofluidos en la reacclbn de A con B.

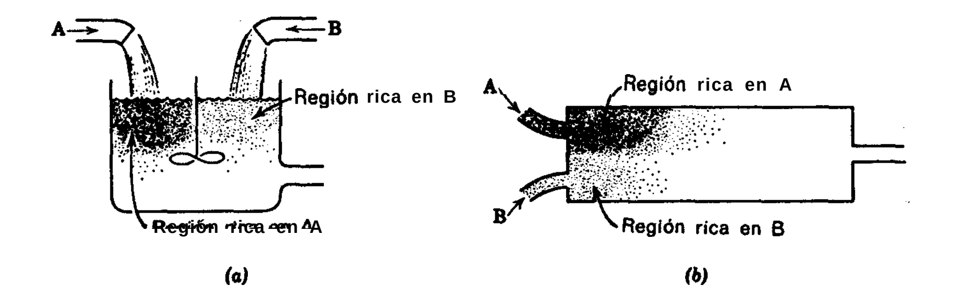


Fig. 10-8. Segregación parcial en la mezcla de dos fluidos miscibles en un reactor

Veamos ahora cómo se comporta el sistema real representado en la Fig. 10-8 con zonas de fluido ricas en A y zonas de fluido ricas en B.

Aunque la segregación parcial requiere un aumento en el tamaño del reactor, ésta no es la única consecuencia; por ejemplo, cuando los reactantes son fluidos viscosos y se mezclan en un reactor de tanque con agitación o en un reactor discontinuo, frecuentemente se forman capas o fibras de un fluido en el otro. La reacción se efectúa a diferentes velocidades a lo largo del reactor y el producto resultante tiene propiedades diferentes de un punto a otro. Esto puede conducir a situaciones comerciales inaceptables, como en el caso de las reacciones de polimerización en las que el monómero ha de estar intimamente mezclado con el catalizador. Para reacciones de este tipo el problema de la mezcla es de la mayor importancia y frecuentemente la velocidad de reacción y la uniformidad del producto son función de la potencia de agitación suministrada al fluido.

Para reacciones rápidas, el aumento del tamaño del reactor debido a la segregación no es grande, aunque adquieren importancia otros efectos secundarios. Por ejemplo, si el producto de reacción es un precipitado sólido, el tamaño de las partículas del precipitado puede estar afectado por la velocidad de intermezcla de los reactantes, como se sabe muy bien en los laboratorios de análisis. Como otro ejemplo tenemos las mezclas obtenidas por reacciones gaseosas a temperaturas elevadas; pueden contener cantidades apreciables de un compuesto que nos interesa, debido a que el equilibrio termodinámico está favorecido a estas temperaturas; para separar este componente puede ser necesario enfriar el gas, y como el descenso en la temperatura tiene efecto desfavorable sobre el equilibrio, tendrá lugar la desaparición del producto deseado. Para evitar esto y «congelar» la composición de la mezcla en las condiciones de temperatura elevada, el enfriamiento ha de hacerse rápidamente. Cuando el método de operación empleado supone la mezcla de gases a temperatura elevada con un gas inerte frío, el resultado depende fundamentalmente de la velocidad con que se puede eliminar la segregación. Finalmente, algunos de los muchos fenómenos o el resultado final de los fenómenos

que están intimamente ligados e influenciados por la velocidad e intensidad de la mezcla de los fluidos son: la longitud, el tipo y la temperatura de combustión de la llama, los productos de combustión obtenidos, el funcionamiento de los eyectores, y las propiedades físicas de los polímeros que dependen de la distribución del peso molecular del material.

Distribución del producto en reacciones múltiples

Cuando en la mezcla de dos fluidos se producen reacciones múltiples en extensión apreciable antes de lograr la homogenidad, la segregación es importante y puede afectar a la distribución de los productos:

Consideremos las reacciones consecutivas-competitivas en fase homogénea:

$$\begin{aligned} A + B &\xrightarrow{k_1} R \\ R + B &\xrightarrow{k_2} S \end{aligned} \tag{10-15}$$

que se efectúan al verter A y B en un reactor discontinuo. Si las reacciones son suficientemente lentas para que el contenido del reactor se haga uniforme antes de que se efectúe la reacción, la cantidad máxima de R formada será función de la relación k_2/k_1. Este caso, estudiado en el capítulo 7. es uno en el que puede suponerse comportamiento de microfluido. Sin embargo, si los fluidos son muy viscosos o si

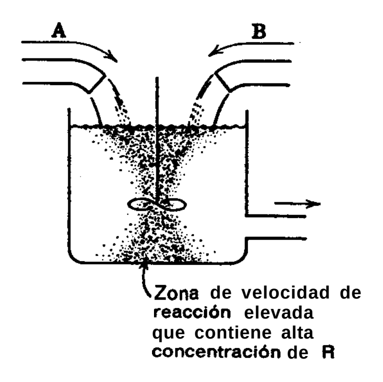


Fig. 10-9. Cuando la velocidad de reacción es muy alta existen en el reactor zonas de no homogeneidad. Esta condición resulta perjudicial para obtener rendimientos elevados del producto intermedio R en las reacciones

$$A + B \rightarrow R$$
$$R + B \rightarrow S$$

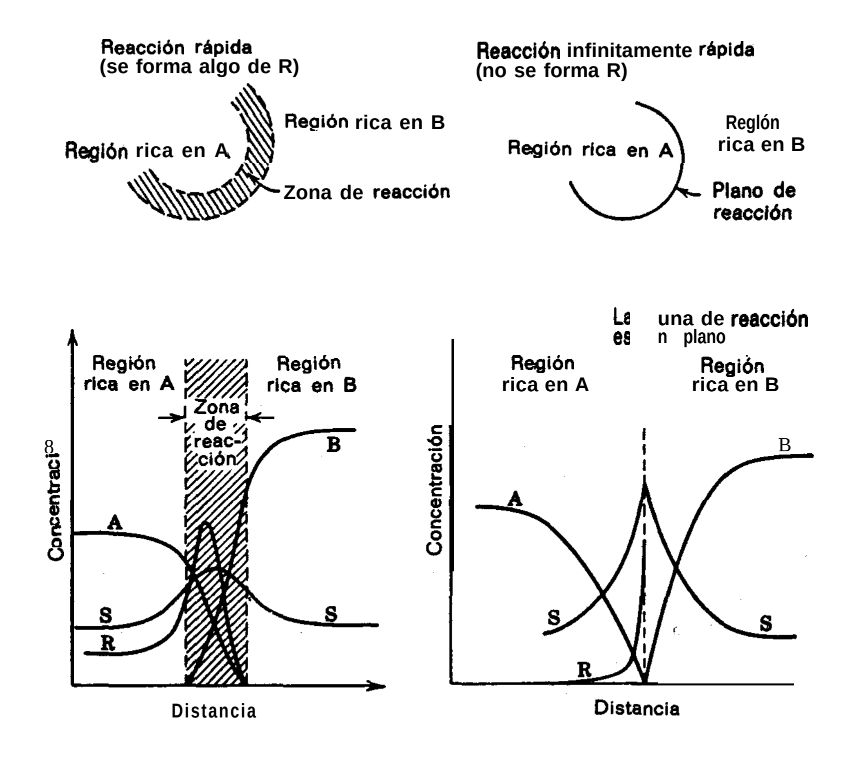


Fig. 10-10. Perfiles de concentración de los componentes de las reacciones
$A + B \rightarrow R$
$R + B \rightarrow S$
en un lugar representativo del reactor entra un fluido rico en A y un fluido rico en B, para reacciones muy rápidas e infinitamente rápidas.

las reacciones son suficientemente rápidas, la reacción tendrá lugar en zonas estrechas entre las regiones de concentración elevada de A y de concentración elevada de B, como se indica en la Fig. 10-9. La zona de velocidad de reacción eleva& contiene una concentración de R mayor que el resto del fluido. De acuerdo con el tratamiento cualitativo de esta reacción considerado en el capítulo 7. cualquier no homogenidad en A y R hará que disminuya la formación de R; por lo tanto, la segregación parcial de reactantes disminuye la formación del producto intermedio.

Al aumentar la velocidad de reacción la zona de reacción se hace más estrecha y, en el límite, para reacciones infinitamente rápidas, se transforma en una superficie de separación entre una región rica en A y otra región rica en B, por lo que R

se formará solamente en esta superficie. Para el estudio del proceso consideremos una molécula de R que se formó en el plano de reacción: si inicia su movimiento al azar (difusión) hacia el interior de la zona A y nunca retrocede hacia la zona B, no volverá a reaccionar. En cambio, si inicia el movimiento hacia el interior de la zona B, o si en cualquier instante atraviesa el plano de reacción y penetra en la zona B, reaccionará con B para formar S. Según un interesante estudio de probabilidades, realizado por Feller (1957). en relación con los juegos al azar, podemos demostrar que la probabilidad de que una molécula de R escape de la zona B. disminuye a medida que aumenta el número de etapas de difusión. Esta conclusión se cumple independientemente del tipo de movimiento de la molécula de R. Por lo tanto deducimos que no se forma nada de R, pues considerando lo expuesto en el capítulo 7. una reacción infinitamente rápida conduce a una heterogeneidad máxima de A y R en la mezcla, con lo cual no se forma R. En la Fig. 10-10 se representan las concentraciones de las sustancias para una reacción característica de interfase y se aclaran estos conceptos.

Este comportamiento de las reacciones múltiples podría suministrarnos una herramienta poderosa para el estudio de la segregación parcial en sistemas homogéneos. Ha sido empleado recientemente por Paul y Treybal (1971) que simplemente vertieron el reactante B en un recipiente que, contenía el reactante A y midieron la cantidad de R formada para la reacción muy rápida de la ec. (10-15).

Estas consideraciones sobre el comportamiento en condiciones extremas sirven de guía para la selección y el diseño de la instalación que favorezca la formación del producto intermedio, cuando la reacción es muy rápida. Lo importante es lograr homogeneidad de A y R en la mezcla reaccionante antes de que la reacción se haya efectuado en cualquier extensión significativa. Esto se puede hacer:

a) Haciendo que la zona de reacción sea lo mas amplia posible por medio de una agitación violenta.

b) Dispersando B en A en forma de partículas lo más pequeñas posible en lugar de dispersar A en B.

c) Disminuyendo la velocidad de reacción.

La intermezcla y reacción de corrientes separadas, como se indica en la Figura 10-8 *b*, probablemente sean más fáciles de estudiar por el método de coalescencia de Curl- (1963), utilizando el método de Monte Carlo, de modo parecido a lo que han hecho Rao y Dunn (1970) y Rao y Edwards (1971).

REFERENCIAS

Curl, R. L., *A. I. Ch. E. Journal*, 9,175 (1963).
Danckwerts, P. V., *Chem. Eng. Sci.*, 7, 116 (1958 *a*).
—, *Chem.* Eng. SO., 8, 93 (1958 b),
Feller, W., *An Introduction ro Probability Theory and its Applications*. Vol. I, segunda edición, John Wiley and Sons, New York, 1957, p. 254.
Greenhalgh, R. E., Johnson, R. L., y Nott. H. D., *Chem. Eng. Progr.*, 55, no. 2, 44 (1959).

Ng, D. Y. C., y Rippin. D. W. T., *Third Symposium on Chemical Reaction Engineering,* Pergamon Press, Oxford., 1965.
Paul. E. L., y Treybal, R. E., *A.I.Ch.E. Journal,* 17, 718 (1971),
Rao, D. P., y Dunn, J. J., *Chem. Eng. Sci.,* 25, 1275 (1970).
— y Edwards, L. L., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals,* 10, 389 (1971).
Rietema, K., *Chem. Eng. Sci., 8, 103* (1958).
Rippin, D. W. T., *Chem. Eng. Sci., 21, 247* (1967).
Spielman, L. A., y Levenspiel, O., *Chem. Eng. Sci., 20, 247* (1965).
Suzuki, M.. comunicación privada, 1970.
Weinstein, H., y Adler. R. J., *Chem. Eng. Sci., 22. 65 (1967).*
Zweitering, Th. N., *Chem. Eng. Sci.,* 11, 1 (1959).

PROBLEMAS

10-1. Demuéstrese que son idénticas las ecuaciones de diseño para un macrofluido en flujo en pistón [ec. (10-1)] y para un microfluido en flujo en pistón [ec. (5-21)] en el caso de una reacción de primer orden con $\varepsilon = 0$.

10-2. Ideése un esquema para aclarar la diferencia del comportamiento de las reacciones de segundo orden en función de la RTD, el grado de segregación, y el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla.

10-3. Dedúzcase la expresión dada en la Tabla 10-1 para las reacciones de orden *cero* de un microfluido en un reactor de mezcla completa. Rietema (1958) fue el primero en demostrar que, en las reacciones de orden cero, la conversión puede aproximarse por el comportamiento de gotas de concentración elevada que reaccionan con una fase continua en condiciones tales que el factor controlante es la transferencia de materia entre fases.

104. Dedúzcase la expresión que dé la conversión de un macrofluido en dos reactores de mezcla completa del mismo tamaño para una reacción de orden cero. Si para un microfluido la conversión es del 99 %, ¿cuál será para un macrofluido que tenga la misma velocidad de reacción?

10-5. Repítase el problema anterior para una reacción de segundo orden.

10-6. A través de tres tanques wn agitación conectados en serie circulan gotas dispersas y no coalescentes que contienen el reactante A. El tiempo medio de permanencia en cada tanque es de 1,5 horas y el coeficiente cinético para la reacción de primer orden es 0,1 min. Calcúlese la conversión fraccional de A en la corriente de salida de estos tres reactores.

10-7. Para la reacción infinitamente rápida:

$$A + B \xrightarrow{k_1} R$$

$$R + B \xrightarrow{k_2} S$$

selecciónese un modelo para la difusión de R desde la superficie de reacción entre la región rica en A y la región rica en B, y calcúlese la fracción de un conjunto dado de moléculas formadas en la interfase que permanece todavía sin reaccionar, después de 5, 10 y 15 etapas de difusión. Represéntese esta curva. El resultado sirve para confirmar la conclusión de que en el límite, para una reacción infinitamente rápida, no se obtiene producto intermedio R.

10-8. En presencia de un catalizador, el reactante A se descompone de acuerdo con la ecuación cinética de primer orden:

$$A \xrightarrow[\text{catalizador}]{k_1} R \xrightarrow[\text{catalizador}]{k_2} S$$

El reactante A y el catalizador se introducen separadamente en un reactor de mezcla completa; A forma la fase dispersa y el catalizador se introduce en la fase continua.

a) Determínese cómo transcurre la reacción y cual es el valor de $C_{R,\,máx}$, suponiendo que la composición es uniforme en cada gota de la fase dispersa, que no hay movimiento de A o R hacia el interior de la fase continua, y que la concentración del catalizador es idéntica dentro de todas las gotas.

6) Compárese con el caso en que el reactante A forme la fase continua y el catalizador la dispersa.

10-9. Repítase el problema anterior con la modificación siguiente: El catalizador se sustituye por B y la reacción es

$$A + B \xrightarrow{k_1} R$$

$$R + B \xrightarrow{k_2} S$$

de ecuación cinética elemental de segundo orden.

10-10. En la Fig. 10-P10 se representan tres agrupaciones diferentes. de sustancias en un reactor continuo de flujo que contienen exactamente 16 moléculas.

a) Determínese la intensidad de segregación J en cada uno de los casos.

6) ¿Qué representan estos tres casos en función del grado de segregación del fluido?

10-11. En un reactor discontinuo se introduce un sustrato (C_{A0} = 2 mol/l) y una enzima (C_{A0}=0,001 mol/l). Reaccionan, se convierte el 90 % en 4,1 minutos, y la ecuación cinética que representa este comportamiento es:

$$-r_A = 10^3 \frac{C_{E0} C_A}{1 + C_A}, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

Pretendemos construir y trabajar con un reactor de flujo de mezcla completa utilizando una alimentación continua de sustrato (C_{A0}=2 mol/l) con enzima (C_{E0}=0,001 mol/l).

a) Calcúlese el tiempo espacial necesario τ para alcanzar la conversión del 90 % del sustrato. Se ha encargado el reactor para este valor de τ y actualmente se esta procediendo a su instalación.

En este intervalo de tiempo nos han informado de lo siguiente: La enzima no se dispersa a nivel molecular en la disolución, como habíamos supuesto, sino que se presenta en flóculos o agregados dispersos muy pequeños pero distintos. En consecuencia, aunque nuestros cálculos están basados en el comportamiento de microfluido, en realidad la enzima es un macrofluido.

b) Tomando como base esta nueva información, determínese la conversión que puede alcanzarse. en el sistema reactor que se esta instalando.

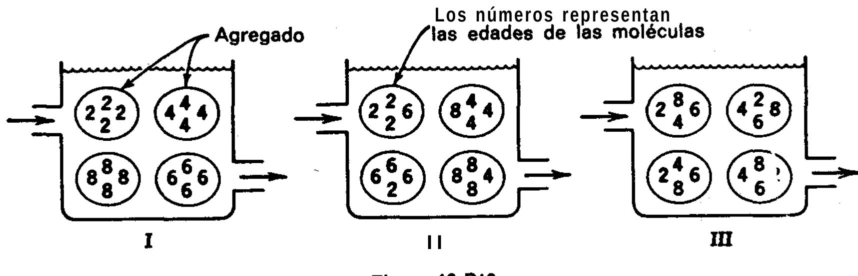


Figura 10-P10

11

Introducción al diseño de reactores para sistemas heterogéneos

En estos últimos capítulos se estudia la cinética y el diseño de reactores químicos para diversos tipos de sistemas heterogéneos, tratando un sistema diferente en cada uno de los capítulos (véase el capítulo 1 sobre la clasificación de sistemas homogéneos. y heterogéneos). En estos sistemas, además de los factores que normalmente han de tenerse en cuenta en los sistemas homogéneos, hemos de considerar otros dos factores que indicamos a continuación:

1. ***La complejidad de la ecuación cinética.*** En la ecuación cinética ha de tenerse en cuenta el transporte de materia entre fases puesto que está presente más de una fase; por consiguiente, habrán de incluirse los términos correspondientes al transporte de materia, además de los cineto-químicos usuales de las reacciones homogéneas. Estos términos de transporte de materia son diferentes en tipo y número para los distintos sistemas heterogéneos; en consecuencia, no tiene aplicación general ninguna expresión individual de la velocidad.

2. ***Los modelos de contacto en los sistemas de dos fases.*** En los sistemas homogéneos tenemos en cuenta dos modelos ideales de flujo para el fluido reaccionante: el flujo en pistón y el flujo en mezcla completa. En el contacto ideal en sistemas heterogéneos, cada uno de los fluidos puede presentar flujo en pistón o en mezcla completa, lo que hace posible muchas combinaciones de modelos de contacto. Por otra parte, si una de las fases es discontinua, como en el caso de gotas o de partículas sólidas, han de tenerse en cuenta sus características de macrofluido. Por lo tanto, cada uno de los muchos modelos de contacto entre dos fases está asociado con una forma específica de la ecuación de diseño, la cual debe ser desarrollada para ese modelo particular.

En este capitulo estudiamos algunos aspectos referentes a la velocidad y a los modelos de contacto, y el modo en que influyen sobre el tratamiento de sistemas heterogéneos de cualquier tipo.

ECUACIÓN CINÉTICA PARA REACCIONES HETEROGÉNEAS

Como la ecuación cinética para una reacción heterogénea ha de tener en cuenta, en general, más de un proceso, hemos de saber cómo incorporar en una expresión

cinética global los distintos procesos: que implican tanto etapas de transporte físico. como etapas de reacción. El problema de combinar las cinéticas de procesos diferentes se encuentra en la transmisión de calor a través de capas de materiales distintos, en el transporte de materia desde un líquido a otro a través de películas límite en reposo, y también en reacciones complejas. Sin embargo, en todos estos casos, la velocidad global es una combinación de procesos del mismo tipo.

Vamos a considerar el problema general de la combinación de velocidades para procesos de diferentes tipos: Sean $r_1, r_2, \ldots, r_n$ las velocidades de cambio para los procesos individuales que afectan a la velocidad global. Si el cambio se efectúa por varios caminos paralelos, la velocidad global será mayor que las velocidades correspondientes a cada uno de los caminos individuales. De hecho, si los diferentes caminos paralelos son independientes entre sí, la velocidad global será simplemente la suma de todas las velocidades individuales, es decir:

$$r_{\text{global}} = \sum_{i=1}^{n} r_i$$

Por otra parte, si el cambio global requiere que se efectúen sucesivamente un determinado número be etapas, en el estado estacionario' todas las etapas transcurrirán a la misma velocidad, o sea:

$$r_{\text{global}} = r_1 = r_2 = \cdots = r_n$$

En ciertos sistemas heterogéneos, como por ejemplo en las reacciones no catalíticas sólido-fluido, puede suponerse que las resistencias a la reacción están en serie; en otros sistemas, como por ejemplo en las reacciones catalizadas por sólidos, existen relaciones más complejas en serie-paralelo.

Hemos de tener en cuenta dos observaciones importantes:

1.ª) Cuando han de compararse o combinarse velocidades, es necesario definirlas con respecto a la misma base. Por ejemplo, supongamos que hemos de combinar la etapa de transporte de materia con la de reacción. Dado que la velocidad de transporte de materia se define como el flujo de materia normal a la unidad de superficie, es decir:

$$Q_{transporte} = \frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt}$$

la etapa de reacción ha de definirse de modo análogo, o sea:

$$Q_{\text{reacción}} = r''_A = \frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt}$$

Es decir, la velocidad de reacción ha de basarse en la unidad de superficie y no en la unidad de volumen, como se hacía en las reacciones homogéneas.

2.ª) Cuando hemos de combinar las velocidades generalmente no se conocen las concentraciones de las sustancias en posiciones intermedias, por lo que debemos expresar la velocidad en función de la diferencia global de concentraciones. Esto puede hacerse fácilmente si las expresiones cinéticas para todas las etapas del proceso son lineales con respecto a la concentración (las concentraciones o las diferencias de concentraciones están elevadas a la primera potencia). Si no son lineales todas las relaciones funcionales la expresión resultante puede ser muy compleja. En los ejemplos siguientes se aclaran estas cuestiones y las observaciones indicadas sugerirán los métodos para soslayar estas expresiones engorrosas.

Ejemplo 11-1. Combinación de expresiones cinéticas lineales

La reacción irreversible

$$A \text{ (gas)} + B \text{ (sólido)} \rightarrow R \text{ (gas)}$$

se efectúa de acuerdo con la representación de la Fig. 11-E1. El componente A se difunde a través de una película en reposo hasta una superficie plana formada por B; después reacciona A con B para dar el producto gaseoso R que se difunde a través de la misma película (en sentido contrario) hasta alcanzar la corriente principal del gas. El flujo de A por difusión hasta la superficie viene dado por

$$Q_g = \frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt} = -\mathscr{D}\frac{\Delta C}{\Delta x} = -\frac{\mathscr{D}}{\Delta x}(C_g - C_s) = -k_g(C_g - C_s) \qquad \text{(i)}$$

La reacción es de primer orden con respecto a A, y la velocidad de reacción basada en la unidad de superficie es:

$$Q_s = \frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt} = -k_s C_s \qquad \text{(ii)}$$

en la que k_s es el coeficiente cinético basado en la unidad de superficie.

En el estado estacionario ha de escribirse la velocidad global de reacción en función k_g, k_s, y la concentración de A en la corriente principal del gas, C_g, teniendo en cuenta que no puede medirse la concentración de A en la superficie, C_s, y por lo tanto, no ha de aparecer en la expresión final.

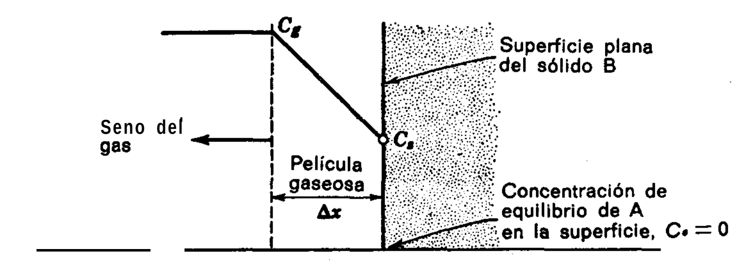


Fig. 11-E1.

Solución. En el estado estacionario la velocidad de flujo hasta la superficie es igual a la velocidad de reacción en la superficie (procesos en serie), es decir

$$Q_g = Q_s$$

o a partir de las ecs. (i) e (ii):

$$k_g(C_g - C_s) = k_sC_s$$

Por consiguiente:

$$C_s = \frac{k_g}{k_g + k_s} C_g \tag{iii}$$

Como no puede medirse la concentración en la superficie se elimina sustituyendo la ec. (iii) en la ec. (i) o en la ec. (ii). Entonces:

$$Q_g = Q_s = \frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{1/k_g + 1/k_s} C_g = -k_{\text{global}} C_g \tag{iv}$$

Observaciones. Este resultado muestra que $1/k_g$ y $1/k_s$ son resistencias aditivas. La adición de resistencias para obtener la resistencia global solamente puede hacerse cuando la velocidad es función lineal del potencial del proceso y cuando el proceso se efectúa en serie.

Ejemplo 11-2. Combinación de expresiones cinéticas no lineales

Repítase el ejemplo 11-1 para el caso en que la etapa de reacción sea de segundo orden con respecto al reactante A en fase gaseosa.

Solución. Para la etapa de transporte de materia:

$$Q_g = k_g(C_g - C_s) \tag{i}$$

Para la etapa de reacción:

$$Q_s = k_sC_s^2 \tag{v}$$

En el estado estacionario:

$$Q_g = Q_s$$

o bien

$$k_g(C_g - C_s) = k_gC_s^2$$

que es de segundo grado con respecto a C_s. Resolviendo esta ecuación resulta:

$$C_s = \frac{-k_g + \sqrt{k_g^2 + 4k_sk_gC_g}}{2k_s} \tag{vi}$$

Eliminando C_s sustituyendo en la ec. (i) o en la ec. (ii) el valor encontrado por la ec. (vi). tenemos:

$$Q_g = Q_s = -\frac{k_g}{2k_s}\left(2k_sC_g + k_g - \sqrt{k_g^2 + 4k_sk_gC_g}\right) \qquad \text{(vii)}$$

Observaciones. **Comparando las ecs. (iv) y (vii) observamos claramente que, cuando las** expresiones cinéticas individuales no son todas lineales las resistencias individuales no son aditivas ni se pueden combinar de modo sencillo. Para evitar las expresiones engorrosas, como la ec. (vii) utilizamos uno de los siguientes procedimientos simplificativos.

Concepto de etapa controlante de la velocidad. Como las velocidades de una reacción química varian mucho de unas reacciones a otras, y también varían con la temperatura, nos encontramos frecuentemente con que una de las dos etapas (la de transporte de materia o la de reacción química) presenta la mayor contribución a la resistencia global. En este caso decimos que la etapa más lenta es la etapa controlante de la velocidad, y puede considerarse que es la única que influye sobre la misma. Es decir. si en el ejemplo anterior la etapa química es la controlante. la velocidad global vendrá dada por:

$$Q_g = Q_s = k_sC_g^2$$

bel mismo modo, si la etapa de transporte de materia es la controlante de la velo; cidad, resulta :

$$Q_g = Q_s = k_gC_g$$

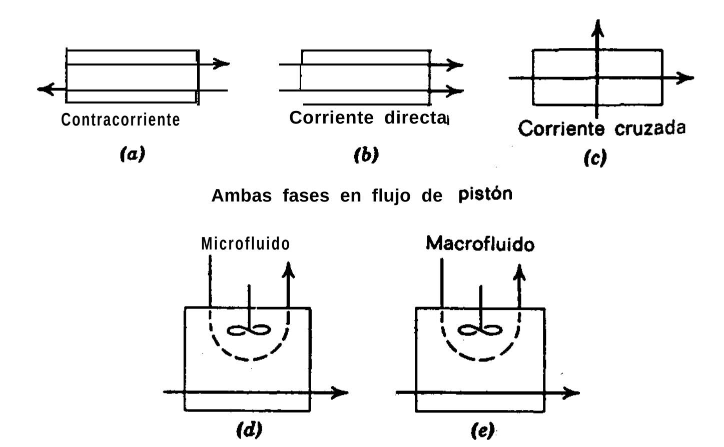
Este procedimiento conduce a las expresiones más sencillas y, por consiguiente, ha de utilizarse siempre que sea posible. Una gran parte del estudio que efectuamos en los capítulos siguientes está basado en esta simplificación.

Linearización de una velocidad no lineal. Otra alternativa, consiste en sustituir la curva concentración-velocidad por una recta aproximada y después combinarla con los otros términos de la velocidad, como en el ejemplo 1 l-l. Para efectuar esta simplificación se desarrolla en serie de Taylor la expresión de la velocidad no lineal y se toman solamente los términos lineales (véase el problema ll-P3).

El método de linearización no resulta tan sencillo ni adecuado como el de la etapa controlante, aunque a veces es necesario utilizarlo.

MODELOS DE CONTACTO PARA SISTEMAS DE DOS FASES

Hay muchas maneras de poner dos fases en contacto, y para cada una tendremos una sola ecuación de diseño. Si también es específica la ecuación cinética para el sistema heterogéneo considerado, sus peculiaridades también habrán de



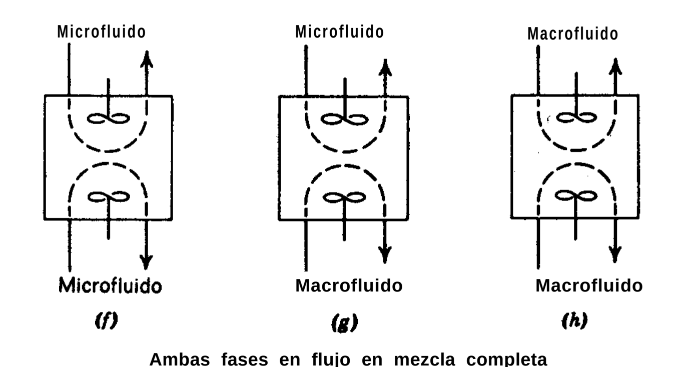


Fig. 11-1. Modelos de contacto ideal para flujo de dos fluidos. Obsérvese que el estado de segregación solamente resulta importante para flujo en mezcla completa.

incorporarse a la ecuación de diseño. En consecuencia, podemos decir que la ecuación de diseño ha de deducirse para satisfacer la expresión cinética y el modelo de contacto.

Si el flujo es ideal en ambas fases, tenemos ocho métodos principales de contacto entre fases, que se representan en la Fig. 1 l-l. Obsérvese que para flujo en pistón no es necesario hacer distinción alguna entre macro y microfluido. mientras que es necesario hacer esta distinción para flujo en mezcla completa.

En los sistemas solido-fluido los modelos de flujo (*g*) y (*d*) son los más importantes, ya que en algunos casos representan los lechos fluidizados y el tratamiento de sólidos en cinta continua. En los sistemas fluido-fluido, los modelos de flujo (*g*),

(*a*) y (b) son los más importantes debido a que corresponden aproximadamente a las operaciones sencillas de mezcla-sedimentación, de cascada, y de torres. En los capítulos siguientes nos ocuparemos de estos modelos de flujo.

Las ecuaciones de diseño para estos modelos de flujo ideal pueden deducirse sin gran dificultad; sin embargo, cuando el flujo real se desvía mucho del ideal, podemos hacer una de estas dos cosas: desarrollar modelos que se ajusten lo más posible al flujo real, o deducir el funcionamiento con modelos ideales que «abarquen» el flujo real.

En realidad, muchos reactores reales para sistemas heterogéneos pueden aproximarse satisfactoriamente con uno de los ocho modelos de flujo ideal de la Figura 1 l-l, como puede observarse comparando estos modelos con los esquemas de los reactores tipo para sistemas sólido-fluido y fluido-fluido (Figs. 12-13, 13-7 y 14-17). Las reacciones que se efectúan en lechos fluidizados constituyen excepciones notables.

PROBLEMAS

11-1. Un reactante gaseoso se difunde a través de una película de gas y reacciona sobre la superticie de un solido de acuerdo con la ecuación cinética reversible de primer orden

$$-r'' = k_s(C_g - C_e)$$

Dedúzcase una expresión para la velocidad de reacción que tenga en cuenta tanto la etapa de transporte de materia como la de reacción.

11-2. Repítase el problema ll-l si la velocidad de reacción en la superticie tiene la forma de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood:

$$-r'' = \frac{k_1 C_s}{1 + k_2 C_s}$$

11-3. Para la reacción del ejemplo 11-2,

a) póngase en forma lineal la expresión de la velocidad de segundo orden, y

b) con esta aproximación dedúzcase una ecuación de la velocidad que tenga en cuenta tanto la etapa de transporte de materia como la de reacción. Compárese esta. expresión con la rigurosa y obsérvese que es más fácil de utilizar.

Datos: Pretendemos operar en condiciones tales que la concentración del reactante gaseoso en la superticie se mantenga en las proximidades de $C_0 = 2$. La representación en serie de cualquier función f(c) en las proximidades de C_0 viene dada por el desarrollo de Taylor:

$$f(C) = f(C_0) + \frac{C - C_0}{1!}f'(C_0) + \frac{(C - C_0)^2}{2!}f''(C_0) + \cdots$$

Utilícese esta expresión para hacer lineal la ecuación cinética.

11-4. Póngase en forma lineal la expresión cinética del problema 11-2 y combínese con la etapa de transporte de materia para obtener la velocidad global. Compárese el resultado con la expresión rigurosa deducida en el problema 11-2.

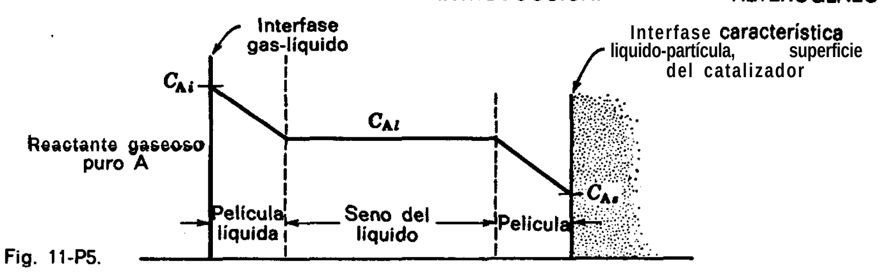


Fig. 11-P5.

11-5. En un reactor que contiene una suspensión, un reactante gaseoso puro pasa en forma de burbujas a través del líquido que tiene en suspensión partículas catalíticas. Dedúzcase su cinética en función de la teoría de película representada en la Fig. 11-PS, según la cual para que el reactante que está en el líquido alcance la superficie del sólido ha de difundirse a través de la película del liquido hasta alcanzar el cuerpo principal del líquido, y después a través de la película que rodea la partícula del catalizador. En la superticie de la partícula reaccionante se obtiene el producto acuerdo con una cinética de primer orden. Dedúzcase una expresión para la velocidad en función de estas resistencias.

11-6. Un gas que contiene A se pone en contacto con una lamina seminfinita de un sólido B y reacciona del modo siguiente:

$$A(g) + B(s) \rightarrow R(g) + S(s)$$

A medida que transcurre la reacción el plano definido de reacción avanza lentamente hacia el interior del sólido dejando atrás una capa de producto a través de la cual han de difundirse A y R. Por consiguiente, la resistencia global está constituida por tres resistencias en serie: la de la película gaseosa, la de la capa de ceniza, y la de reacción, como se indica en la Fig. ll-P6.

Teniendo en cuenta que en todo instante la velocidad de crecimiento de la capa de ceniza es proporcional a la velocidad de reacción, es decir:

$$\frac{dl}{dt} = M(-r''_A)$$

demuéstrese que el tiempo necesario para alcanzar un espesor l es la suma de los tiempos empleados si cada resistencia actuase por separado, o sea:

$$t_{real} = t_{película\ gaseosa} + t_{cenizas} + t_{reacción}.$$

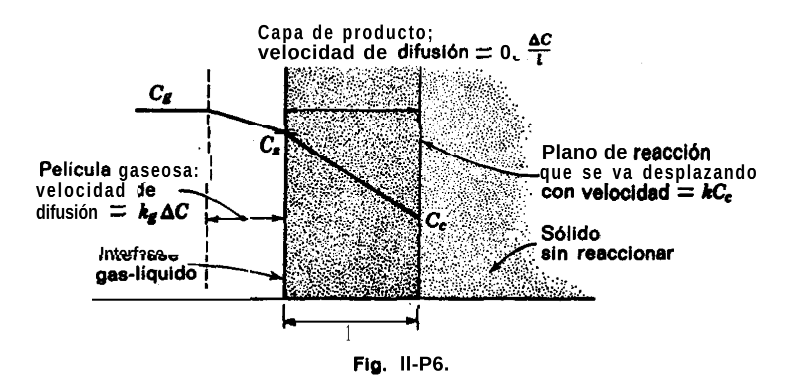


Fig. II-P6.

12

Reacciones sólido-fluido

En este capítulo estudiamos las reacciones heterogéneas en las que un gas o un líquido se ponen en contacto con un sólido, reaccionan con él, y lo transforman en producto. Estas reacciones pueden representarse por:

$$\text{A (fluido)} + b\text{B (sólido)} \rightarrow \text{productos fluidos} \qquad (12\text{-}1)$$

$$\rightarrow \text{productos sólidos} \qquad (12\text{-}2)$$

$$\rightarrow \text{productos fluidos y sólidos} \qquad (12\text{-}3)$$

Como se indica en la Fig. 12-1, las partículas sólidas no cambian de tamaílo durante la reacción cuando contienen gran cantidad de impurezas. que quedan adheridas como ceniza, o si estas impurezas forman un producto material consolidado de acuerdo con las reacciones correspondientes a las ecs. (12-2) y (12-3). Las partículas disminuyen de tamaño durante la reacción cuando se forma ceniza no adherente o un producto material no consolidado, o bien cuando se emplea la sustancia B pura en la reacción correspondiente a la ec. (12-1).

Las reacciones sólido-fluido son numerosas y de gran importancia industrial. Entre aquellas en las que el tamaño del sólido no varía apreciablemente durante la reacción tenemos las siguientes:

1. **Tostación** (oxidación) de minerales sulfurados para dar óxidos **metálicos,** por ejemplo, en la preparación del óxido de cinc, el mineral sulfurado se extrae de la mina, se tritura, se separa de la ganga por flotación. y **después** se tuesta en un reactor para formar partículas de **ZnO,** blancas y duras, de acuerdo con la reacción :

$$2ZnS(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2ZnO(s) + 2SO_2(g)$$

Análogamente,la pirita de hierro reacciona del modo siguiente:

$$4FeS_2(s) + 11O_2(g) \rightarrow 8SO_2(g) + 2Fe_2O_3(s)$$

2. Preparación de metales a partir de sus óxidos por **reacción** en atmósfera reductora. Por ejemplo, el hierro se prepara en un reactor de lecho fluidizado, con

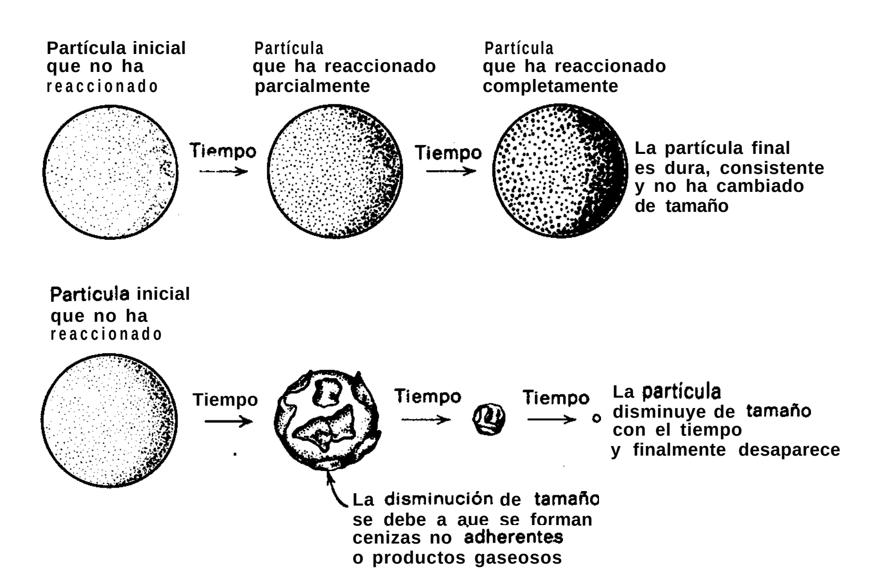


Fig. 12-1. Diferentes tipos de comportamiento de partículas reactantes sólidas.

funcionamiento continuo en tres etapas en contracorriente, a partir de magnetita triturada hasta el tamaño adecuado, de acuerdo con la reacción:

$$Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \rightarrow 3Fe(s) + 4H_2O(g)$$

3. Nitrogenación del carburo cálcico para dar cianamida cálcica:

$$CaC_2(s) + N_2(g) \rightarrow CaCN_2(s) + C(\text{amorfo})$$

4. Protección de superficies sólidas por procesos tales como la electrodeposición de metales.

Los ejemplos más corrientes de reacciones sólido-fluido, en las que varía el tamaíío del sólido, son las reacciones de las sustancias carbonosas, tales como briquetas de carbón, madera, etc., con bajo contenido en ceniza, para producir calor, o combustibles para calefacción. Por ejemplo, empleando cantidad insuficiente de aire se forma gas pobre, de acuerdo con las reacciones:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$
$$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$$
$$C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$$

Con vapor de agua se obtiene gas de agua por las reacciones:

$$C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$$
$$C(s) + 2H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2(g)$$

Otros ejemplos de reacciones en las que varía el tamaño de los sólidos son los que corresponden a las obtenciones de:

1. Sulfuro de carbono a partir de sus elementos:

$$C(s) + 2S(g) \xrightarrow{750-1000°C} CS_2(g)$$

2. Cianuro sódico a partir de amida sódica:

$$NaNH_2(l) + C(s) \xrightarrow{800°C} NaCN(l) + H,(g)$$

3. Tiosulfato sódico a partir de azufre y sulfito sódico:

$$Na_2SO_3(\text{solución}) + S(s) \rightarrow Na_2S_2O_3(\text{solución})$$

También podemos citar, como ejemplos, las reacciones de disolución, el ataque de metales por ácidos, y la oxidación del hierro.

Hemos indicado ya, en el capítulo 11, que para el estudio de las reacciones heterogéneas han de tenerse en cuenta dos nuevos factores, además de los indicados para las reacciones homogéneas: la modificación de las expresiones cinéticas debido al transporte de materia entre fases, y el tipo de contacto entre las fases reaccionantes.

Estudiamos seguidamente la deducción de las expresiones cinéticas para reacciones sólido-fluido, que después emplearemos en el diseño.

SELECCIÓN DE UN MODELO

Hemos de tener presente que, a cualquier esquema conceptual o modelo para el transcurso de una reacción, le corresponde una representación matemática, su ecuación cinética. En consecuencia, si elegimos un modelo hemos de aceptar su ecuación cinética, y viceversa. Si un modelo se ajusta al comportamiento real su expresión cinética predecirá y describirá el proceso cinético real; si el modelo difiere mucho del comportamiento real, su expresión cinética resultará inútil. Hemos de resaltar que el análisis matemático más elegante y poderoso basado en un modelo que no corresponde a la realidad, es simplemente un ejercicio matemático inútil para el técnico que ha de efectuar el diseño. Esta afirmación referente a un modelo,

no sólo se cumple en la deducción de expresiones cinéticas sino en todos los campos de la ingeniería.

Las condiciones que ha de cumplir un modelo, desde el punto de vista de la ingeniería, son que constituya la representación más próxima al proceso real y que pueda emplearse sin excesiva complicación matemática; resulta poco útil seleccionar un modelo que se aproxime mucho a la realidad, pero que sea tan complicado que resulte inaplicable, aunque hemos de admitir que esto ocurre con demasiada frecuencia.

Para las reacciones no catalíticas de las partículas sólidas con el fluido que las rodea, consideramos dos modelos idealizados: el de *conversión progresiva y* el de *núcleo sin reaccionar.*

Modelo de conversión progresiva. Aquí consideramos que el gas reaccionante penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida, aunque lo más probable es que las velocidades de reacción sean diferentes en distintos lugares de esta partícula sólida. Por consiguiente, el reactante sólido se está convirtiendo continua y progresivamente en toda la partícula, como se muestra en la Fig. 12-2.

Modelo de núcleo sin reaccionar. En este caso la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y sólido inerte (al que denominaremos «cenizas,). De este modo, durante la

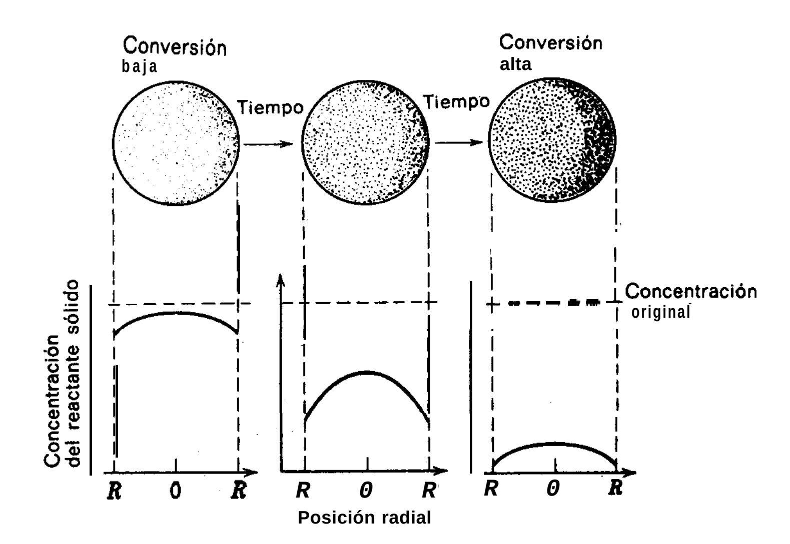


Fig. 12-2. De acuerdo con el modelo de conversión progresiva la reacción se efectúa de modo continuo en toda la partícula sólida.

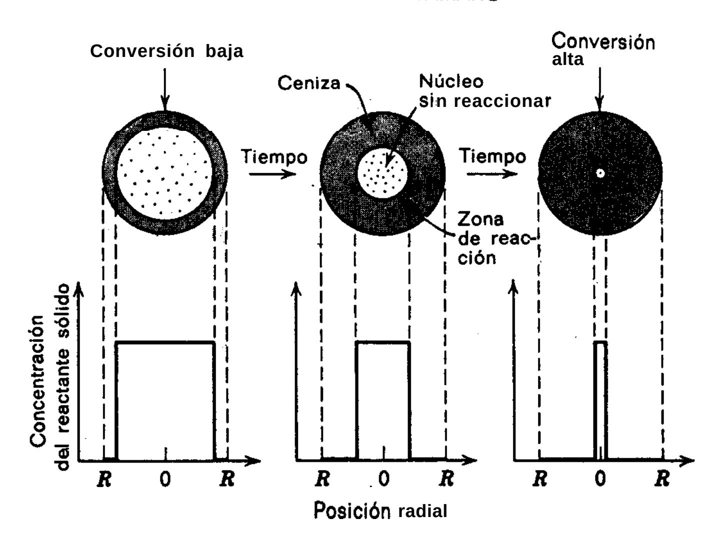


Fig. 12-3. De acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar la reacción se efectúe en una capa estrecha que se va desplazando hacia el interior de la partícula sólida. El reactsnte se convierte completamente a medida que la capa s,e va desplazando.

reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño ira disminuyendo a medida que transcurre la reacción, como se muestra en la Fig. 12-3.

Comparación de los modelos y **la operación real.** Al cortar y examinar la sección transversal de las partículas que han reaccionado parcialmente, en general encontramos material sólido que no ha reaccionado, rodeado de una capa de cenizas. El contorno de este núcleo que no ha reaccionado puede no estar siempre tan perfectamente definido como se representa en el modelo; sin embargo la observación de un elevado número de casos, indica que la mayor parte de las veces, el modelo de núcleo sin reaccionar se ajusta mejor al comportamiento real que el modelo de conversión progresiva. Las experiencias sobre combustión de carbón, madera. briquetas y periódicos prensados, confirman también la bondad del modelo de núcleo sin reaccionar. Para un estudio mas completo de este modelo, véase la pág. 411.

Como el modelo de núcleo sin reaccionar parece que, en la inmensa mayoría de los casos, representa con mayor aproximación el comportamiento real, en la sección siguiente deducimos las ecuaciones cinéticas para este modelo. Aunque en esta deducción suponemos por conveniencia que el fluido que rodea al solido es un gas, se puede extender con facilidad a todos los fluidos, tanto gases como líquidos.

MODELO DE NÚCLEO SIN REACCIONAR PARA PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE TAMAAO CONSTANTE

Este modelo fue primeramente desarrollado por Yagi y Kunii (1955), consi-

derando que durante la reacción se presentan sucesivamente las cinco etapas siguientes : (véase Fig. 12-4) :

Etapa *1.* Difusión del reactante gaseoso A hasta la superficie del sólido a través de la película gaseosa que le rodea.

Etapa 2. Penetración y difusión de A, a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado o superficie de reacción.

Etapa 3. Reacción del reactante gaseoso A con el solido en la superficie de reacción.

Etapa 4. Difusión de los productos gaseosos formados a través de la capa de cenizas hacia la superficie exterior del sólido.

Etapa 5. Difusión de los productos gaseosos de reacción a través de la capa gaseosa hacia el seno del fluido.

Es frecuente que no se presente alguna de estas etapas; por ejemplo, si no se forman productos gaseosos o si la reacción es irreversible, las etapas 4 y 5 no contribuyen directamente a la resistencia a la reacción.

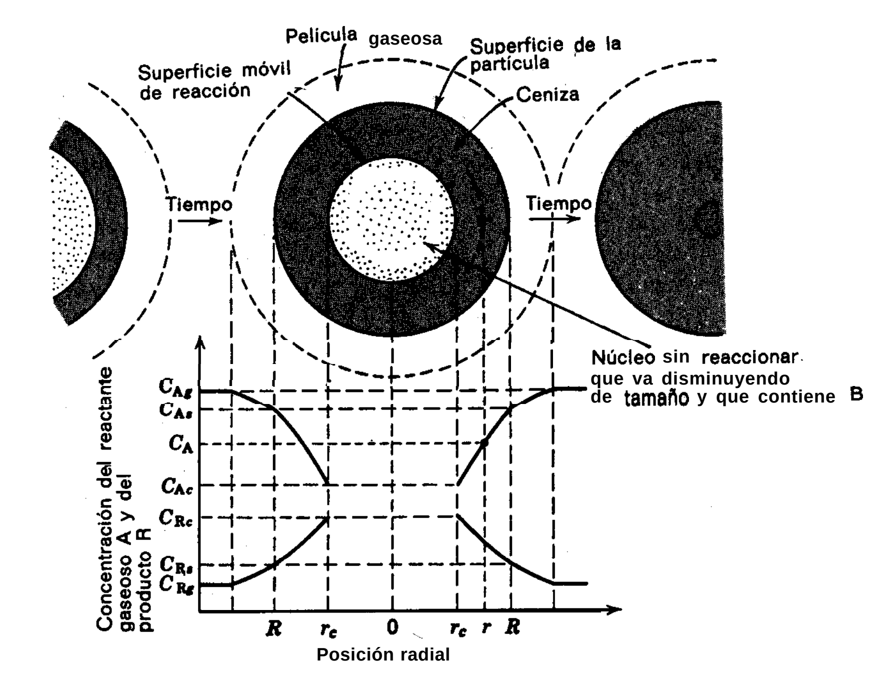


Fig. 12-4. Representación de las concentraciones de los reactantes y de los productos para la reacción A(g) + bB (s) $\rightarrow$ rR (g) + sS (s) en el caso de una partícula que no cambia de tamaño.

Por otra parte, las resistencias de las distintas etapas suelen ser muy diferentes; en tales casos hemos de tener en cuenta que la etapa que presente mayor resistencia constituye la etapa controlante de la velocidad.

Vamos a deducir las ecuaciones de conversión para reacciones *elementales irreversibles (no se consideran las etapas 4 y 5) representadas por las ecs. (12-1), (12-2) o (12-3). Empezaremos por partículas esféricas considerando que las etapas controlantes son, sucesivamente, la 1, la 2, y la 3, extendiendo después el estudio a partículas no esféricas y a casos en que han de tenerse en cuenta conjuntamente el efecto combinado de estas tres resistencias.

La difusión a través de la película gaseosa como etapa controlante

Cuando la etapa controlante es la resistencia de la película gaseosa, el perfil de concentración del reactante A en fase gaseosa será el representado en la Fig. 12-5. En esta figura observamos que no existe reactante en la superficie; por lo tanto, el potencial de concentración $C_{Ag} - C_{As}$ es constante durante el transcurso de la reacción. Como es conveniente deducir las ecuaciones cinéticas basándonos en la superficie disponible, efectuaremos los cálculos con referencia a la superficie exterior constante de la partícula, S_{ex}. Teniendo en cuenta que, por la estequiometría de las ecs. (12-1), (12-2) y (12-3), $dN_B = b\, dN_A$, podemos escribir:

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2}\frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2}\frac{dN_A}{dt} = bk_g(C_{Ag} - C_{As}) = bk_gC_{Ag} = \text{constante} \tag{12-4}$$

Si designamos por ρ_B a la densidad molar de B en el sólido, y por V al volumen de una partícula, la cantidad de B presente en una partícula es:

$$N_B = \rho_B V = \left(\frac{\text{moles B}}{\text{cm}^3 \text{ sólido}}\right)(\text{cm}^3 \text{ sólido}) \tag{12-5}$$

La disminución del volumen o del radio del núcleo sin reaccionar que corresponde a la desaparición de dN_B moles de sólido reactante o de $b\, dN_A$ moles de fluido reactante viene dada por:

$$-dN_B = -b\, dN_A = -\rho_B\, dV = -\rho_B\, d(\tfrac{4}{3}\pi r_c^3) = -4\pi\rho_B r_c^2\, dr_c \tag{12-6}$$

Sustituyendo la ec. (12-6) en la (12-4) se obtiene la velocidad de reacción en función de la disminución del radio del núcleo sin reaccionar, o sea:

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2}\frac{dr_c}{dt} = bk_gC_{Ag} \tag{12-7}$$

en la que k_g es el coeficiente de transporte de materia entre el fluido y la partícula; véase la deducción de la **ec.** (12-22). Efectuando operaciones e integrando deducimos una expresión entre el tiempo y el radio del núcleo sin reaccionar, es decir:

$$-\frac{\rho_B}{R^2}\int_R^{r_c} r_c^2\, dr_c = bk_g C_{Ag}\int_0^t dt$$

o bien (12-8)

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}\left[1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3\right]$$

Designando por τ al tiempo necesario para la reacción completa de una partícula y haciendo $r_c = 0$ en la **ec. (12-8),** resulta:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \qquad (12\text{-}9)$$

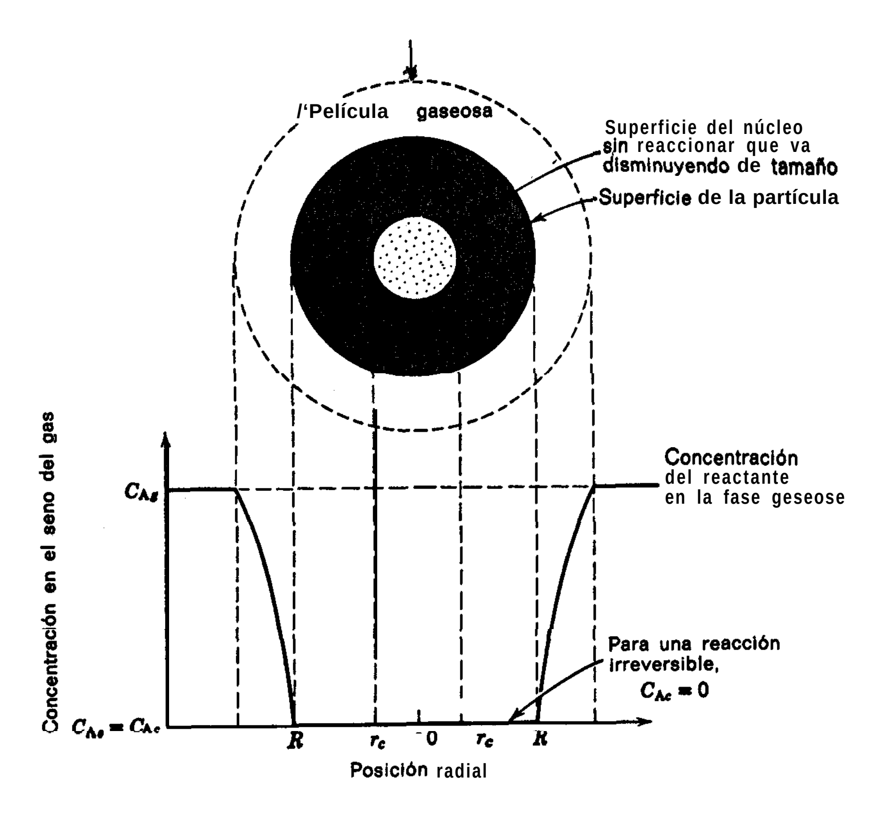


Fig. 12-5. Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de la película gaseosa es la resistencia controlante.

El radio del núcleo sin reaccionar en función del tiempo **fraccional,** referido a la conversión completa, se calcula combinando las ecs. (12-8) y **(12-9),** o sea:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$$

que **también** puede escribirse en función de la conversión **fraccional,** recordando que :

$$1 - X_B = \left(\frac{\text{volumen del núcleo sin reaccionar}}{\text{volumen total de la partícula}}\right) = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad \textbf{(12-10)}$$

Por lo tanto

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B \qquad \textbf{(12-11)}$$

Obtenemos así la relación entre el tiempo, el radio y la conversión, que se representa gráficamente en las Figs. 12-9 y **12-10,** págs. 412 y 413.

La difusión a través de la capa de cenizas como etapa controlante

La Fig. 12-6 representa el caso en que la difusión a **través** de la ceniza controla la velocidad de reacción. Para deducir una expresión entre el tiempo y el radio, del tipo de la **ec.** (12-8) para la resistencia de la película. hemos de efectuar un análisis en dos etapas: primero, consideramos una partícula que ha reaccionado parcialmente, escribiendo las relaciones de flujo para este caso; desputs aplicamos este tipo de relación a todos los valores de r_c, es decir integramos r_c entre *R y 0.*

Consideremos una partícula que ha reaccionado parcialmente, como se representa en la figura 12-6. Tanto el reactante A como la superficie **límite** del núcleo que no ha reaccionado, se desplazarán hacia el centro de la partícula, pero la disminución del núcleo que no ha reaccionado es unas 1000 veces menor que **la** velocidad de desplazamiento de A hacia la zona sin reaccionar; la relación entre estas velocidades es aproximadamente igual a la relación entre las densidades del sólido y del gas. Por consiguiente, en todo momento puede suponerse que el núcleo sin reaccionar permanece estacionario por lo que respecta al gradiente de concentración de A en la ceniza. Esta hipótesis de condiciones estacionarias para la difusión de A en cualquier instante y para cualquier radio del núcleo sin reaccionar, permite una gran simplificación en el planteamiento matemático indicado a continuación. De acuerdo con esta hipótesis, la velocidad de reacción

de A, en' cualquier instante, viene dada por su velocidad de difusión hacia la superficie de reacción, es decir:

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{As} = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \text{constante} \qquad (1242)$$

Por conveniencia, admitimos que el flujo de A a través de la capa de cenizas se expresa por la ley de interdifusión **equimolecular** de Fick. aunque conducirían al mismo resultado otras expresiones de la difusión. Por consiguiente, recordando que tanto Q_A como dC_A/dr son positivo;, tenemos:

$$Q_A = \mathscr{D}_e \frac{dC_A}{dr} \qquad (12\text{-}13)$$

donde $\mathscr{D}_e$ es el coeficiente de difusión efectiva del reactante gaseoso en la capa de cenizas. Frecuentemente resulta difícil asignar previamente un valor a esta magnitud, debido a que las propiedades de las cenizas (por ejemplo, sus características

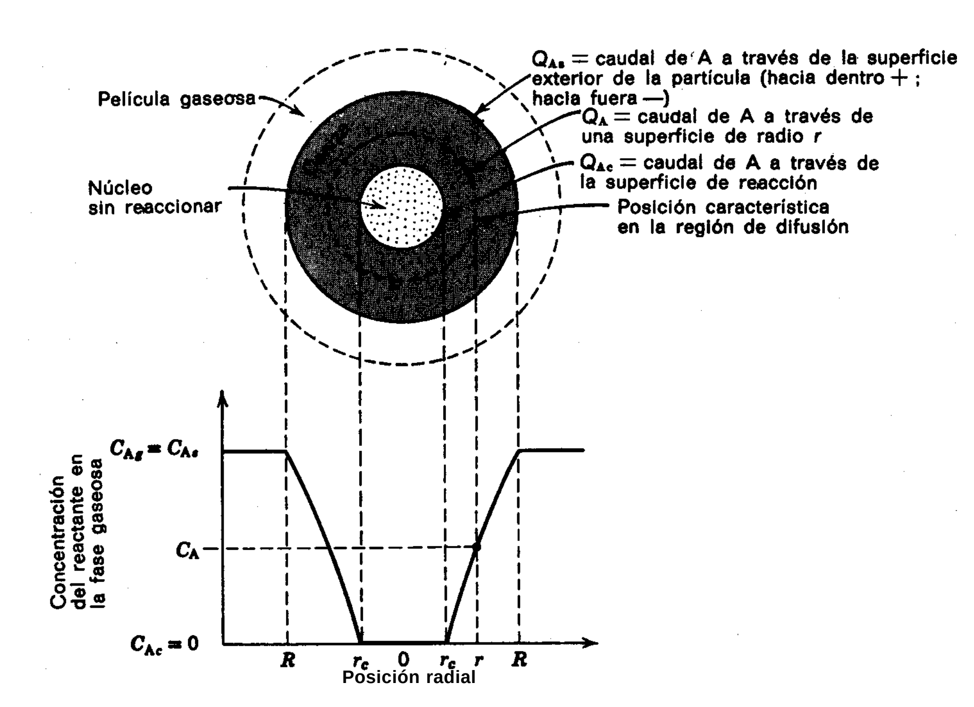


Fig. 12-6. Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de las cenizas es la resistencia controlante.

de sinterización) pueden variar sensiblemente a causa de pequeñas cantidades de impurezas en el sólido, y debido también a las variaciones en el entorno de las partículas. Combinando las ecs. (12-12) y **(12-13),** obtenemos para cualquier radio r:

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \mathscr{D}_e \frac{dC_A}{dr} = \text{constante} \tag{12-14}$$

Integrando a lo largo de la capa de ceniza desde R hasta r_c, resulta:

$$-\frac{dN_A}{dt}\int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi\mathscr{D}_e \int_{C_{Ag}=C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A$$

o

$$-\frac{dN_A}{dt}\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) = 4\pi\mathscr{D}_e C_{Ag} \tag{12-15}$$

Esta expresión representa las condiciones de una partícula reactante en cualquier momento.

En la segunda parte del análisis consideraremos la **variación** del **tamaño** del núcleo sin reaccionar con el tiempo. Para un determinado tamaño del núcleo sin reaccionar, dN_A/dt, es constante; sin embargo, a medida que el núcleo disminuye la capa de ceniza será mayor originando una disminución de la velocidad de difusión de A. En consecuencia, la integración de la ec. (12-15) con respecto al tiempo y a otras variables, conducirá a las relaciones buscadas. Como esta ecuación **cinética** contiene tres variables: t, N_A, y r_c, ha de eliminarse una de ellas o ponerse en función de las otras dos antes de efectuar la integración. Del mismo modo que para la difusión en película, expresamos N_A en función de r_c; esta relación viene dada por la **ec. (12-6),** que sustituida en la **ec. (12-15),** separando variables e integrando conduce a :

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) r_c^2\, dr_c = b\mathscr{D}_e C_{Ag} \int_0^t dt$$

o

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6b\mathscr{D}_e C_{Ag}}\left[1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3\right] \tag{12-16}$$

El tiempo necesario para la conversión completa de una partícula se obtiene cuando $r_c = 0$, o sea:

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b\mathscr{D}_e C_{Ag}} \tag{12-17}$$

El transcurso de la reacción, en función del tiempo necesario para la conversión completa, se calcula dividiendo la ec. (12-16) por la (12-17) o sea:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \qquad (12\text{-}18a)$$

que, en función de la conversión fracciona1 dada por la ec. (12-10), resulta:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \qquad (12\text{-}18b)$$

Estos resultados están representados gráficamente en las figuras 12-9 y 12-10.

La reacción química como etapa controlante

En la Fig. 12-7 se representan los gradientes, de concentración dentro de una partícula cuando la etapa controlante es la de reacción química. Como el trans-

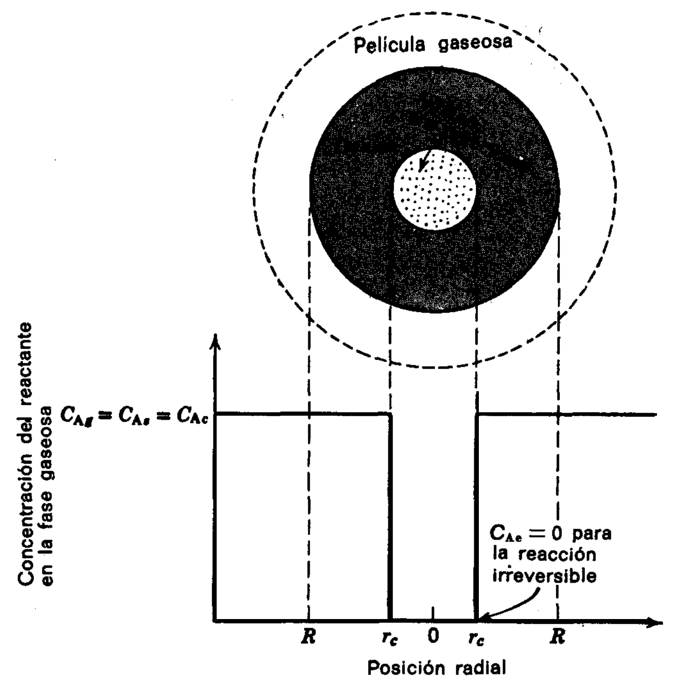


Fig. 12-7. Representación de una partícula reactante cuando la reacción química es la resistência controlante. en el caso de la reacción A (g) + bB (s) → productos.

curso de la reacción es independiente de la presencia de cualquier capa de ceniza, la cantidad de sustancia reactante es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar. Por consiguiente, la velocidad de reacción, basada en la unidad de superficie del núcleo sin reaccionar, para la estequiometría de las ecs. (12-1), (12-2) y (12-3). resulta:

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2}\frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2}\frac{dN_A}{dt} = bk_sC_{Ag} \qquad (12\text{-}19)$$

donde k_s es el coeficiente cinético de primer orden para la reacción en la superficie. Escribiendo N_B en función de la disminución del radio, dada por la ec. (12-6),

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2}\rho_B 4\pi r_c^2\frac{dr_c}{dt} = -\rho_B\frac{dr_c}{dt} = bk_sC_{Ag} \qquad (12\text{-}20)$$

que por integración da:

$$-\rho_B\int_R^{r_c} dr_c = bk_sC_{Ag}\int_0^t dt$$

o (12-21)

$$t = \frac{\rho_B}{bk_sC_{Ag}}(R - r_c)$$

El tiempo τ necesario para la reacción completa se obtiene cuando $r_c = 0$, *o sea:*

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_sC_{Ag}} \qquad (12\text{-}22)$$

La disminución del radio o el aumento de la conversión fracciona1 de la partícula en función de τ se calcula por combinación de las ecs. (12-21) y (12-22), es decir:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \qquad (12\text{-}23)$$

Este resultado se representa en las Figs. 12-9 y 12-10.

VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA PARTICULAS ESFÉRICAS DE TAMAÑO DECRECIENTE

Cuando no hay formación de ceniza, como en la combustión del carbono puro en el aire, la partícula reaccionante disminuye de tamaño durante la reacción hasta su desaparición total; este proceso se representa en la Fig. 12-8. Para una reacción de este tipo consideremos las tres etapas siguientes, que transcurren sucesivamente:

Etapa 1. Difusión del reactante A a través de la película gaseosa desde el seno de la masa gaseosa hasta la superficie del sólido.

Etapa 2. Reacción en la superficie entre el reactante A y el sólido.

Etapa 3. Difusión de los productos de reacción a través de la película gaseosa desde la superficie del sólido hasta el seno de la masa gaseosa. Téngase en cuenta que al no haber ceniza, ésta no puede ofrecer resistencia alguna.

Como en el caso de las partículas de tamaño constante, veamos qué expresiones cinéticas se obtienen según la resistencia controlante.

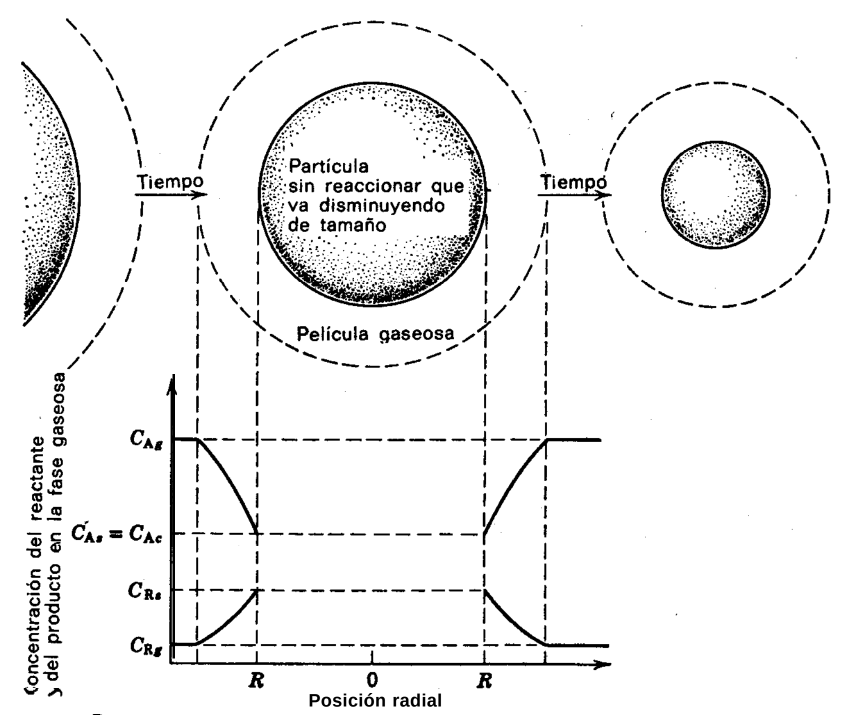


Fig. 12-8. Representación de las concentraciones de los reactantes y de los productos para la reacción $A(g) + bB(s) \rightarrow rR(g)$, entre un gas y una partícula sólida que va disminuyendo de tamaño.

La reacción química como etapa controlante

Cuando la reacción química es la etapa controlante, el comportamiento es idéntico al de las partículas de tamaño constante; por lo tanto, la Fig. 12-7 y las ecs. (12-21) o (12-23) representan el comportamiento conversibn-tiempo en partículas aisladas, tanto para los tamaños decrecientes como Para los constantes.

La difusión a través de la película gaseosa como etapa controlante

La resistencia de la película en la superficie de una partícula depende de numerosos factores, tales como la velocidad relativa entre la partícula y el fluido, el tamaño de la partícula, y las propiedades del fluido. Estos factores han sido correlacionados para varios métodos de contacto sólido-fluido, tales como lechos de relleno, lechos fluidizados, y sólidos en caída libre. Por ejemplo, para sólidos en caída libre, Ranz y Marshall (1952) encontraron que:

$$\frac{k_g d_p y}{\mathscr{D}} = 2 + 0{,}6(\mathrm{Sc})^{1/3}(\mathrm{Re})^{1/2} = 2 + 0{,}6\left(\frac{\mu}{\rho\mathscr{D}}\right)^{1/3}\left(\frac{d_p u \rho}{\mu}\right)^{1/2} \qquad (12\text{-}24)$$

Durante la reacción las partículas disminuyen de tamaño: por consiguiente k_g también variará. En general k_g aumenta al aumentar la velocidad del gas y al disminuir el tamaño de las partículas. Como ejemplo, la Fig. 12-12 y la ec. (12-24) muestran que :

$$k_g \sim \frac{1}{d_p} \qquad \text{para } d_p \text{ y } u \text{ pequeños} \qquad (12\text{-}25)$$

$$k_g \sim \frac{u^{1/2}}{d_p^{1/2}} \qquad \text{para } d_p \text{ y } u \text{ grandes} \qquad (12\text{-}26)$$

La ec. (12-25) corresponde a partículas en régimen de la ley de Stokes. Vamos a deducir las expresiones conversión-tiempo para estas partículas.

Régimen de Stokes (partículas pequeñas). Cuando una partícula de tamaño original R_0 se reduce con el tiempo hasta un tamaño R, podemos escribir:

$$dN_B = \rho_B\, dV = 4\pi\rho_B R^2\, dR$$

Por consiguiente, de modo análogo a la ec. (12-7), tenemos:

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B 4\pi R^2\, dR}{4\pi R^2\, dt} = -\rho_B\frac{dR}{dt} = bk_g C_{Ag} \qquad (12\text{-}27)$$

Como en el régimen de Stokes la **ec.** (12-24) se reduce a

$$k_g = \frac{2\mathscr{D}}{d_p y} = \frac{\mathscr{D}}{Ry} \tag{12-28}$$

haciendo operaciones e integrando, resulta:

$$-\int_{R_0}^{R} R\,dR = \frac{bC_{Ag}\mathscr{D}}{\rho_B y}\int_0^t dt$$

o

$$t = \frac{\rho_B y R_0^2}{2bC_{Ag}\mathscr{D}}\left[1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^2\right]$$

El tiempo necesario para la desaparición completa de la partícula será:

$$\tau = \frac{\rho_B y R_0^2}{2bC_{Ag}\mathscr{D}} \tag{12-29}$$

y combinando estas expresiones resulta:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3} \tag{12-30}$$

Esta relación entre el **tamaño** y el tiempo para partículas de tamaño decreciente en régimen de Stokes se muestra en las Figs. 12-9 y 12-10 y representan adecuadamente la combustión de pequeñas partículas de sólidos o de pequeñas gotas de líquidos.

Generalización

Partículas de forma diferente. Para partículas de formas diferentes pueden obtenerse ecuaciones conversión-tiempo **análogas** a las deducidas anteriormente, que se resumen en la Tabla 12-1.

Combinación de resistencias. En las expresiones anteriores conversión-tiempo se supone que solamente una resistencia controla el proceso de reacción global de la partícula. Sin embargo, la importancia relativa de la película gaseosa, de la capa de cenizas, y de la reacción, varían a medida que se efectúa la **conversión.** Por ejemplo, para una partícula de tamaño constante la resistencia de la película gaseosa

TABLA 12-1. Expresiones conversión-tiempo, para varias formas de partículas de tamaño constante y de tamaño decreciente

		Controlada por la difusión en la película	Controlada por la difusión en las cenizas	Controlada por la reacción
Partículas de tamaño constante	Placas planas $X_B = 1 - \frac{l}{L}$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{b k_g C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B^2$ $\tau = \frac{\rho_B L^2}{2b\mathscr{D}_e C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{b k_s C_{Ag}}$
	Cilindro $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^2$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{2b k_g C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B + (1 - X_B) \ln (1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{4b\mathscr{D}_e C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}}$
	Esfera $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ (12-11) $\tau = \frac{\rho_B R}{3b k_g C_{Ag}}$ (12-10)	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ (12-18) $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b\mathscr{D}_e C_{Ag}}$ (12-17)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ (12-23) $\tau = \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}}$ (12-22)
Esferas decrecientes	Partícula pequeña Régimen de Stoke	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ (12-30) $\tau = \frac{\rho_B y R_0^2}{2b\mathscr{D} C_{Ag}}$ (12-29)	No aplicable	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R_0}{b k_s C_{Ag}}$
	Partícula grande (u = constante)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ (12-31) $\tau = (\text{const}) \frac{R_0^{3/2}}{C_{Ag}}$	No aplicable	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R_0}{b k_s C_{Ag}}$

permanece constante, la resistencia a la reacción aumenta a medida que disminuye la superficie del núcleo que no ha reaccionado, mientras que la resistencia de la capa de cenizas no existe al principio (ya que no hay cenizas) y se hace cada vez más importante a medida que se va formando la capa de cenizas. En consecuencia, puede resultar improcedente suponer que durante todo el proceso tan sólo una etapa es la controlante.

Puede tenerse en cuenta directamente la acción simultánea de estas resistencias debido a que actúan en serie y son todas ellas lineales con respecto a la concentración. Por consiguiente, combinando las ecs. (12-7), (12-15) y (12-20) con sus potenciales individuales, y eliminando las concentraciones intermedias, podemos demostrar que el tiempo necesario para alcanzar cualquier grado de conversión es igual a la suma de los tiempos necesarios, si cada resistencia actuara aislada:

$$t_{total} = t_{película} + t_{ceniza} + t_{reacción} \tag{12-32a}$$

Análogamente para la conversión completa

$$\tau_{total} = \tau_{película} + \tau_{ceniza} + \tau_{reacción} \tag{12-32b}$$

En otra alternativa de aproximación pueden combinarse directamente las resistencias individuales dando, para cualquier grado determinado de conversión :

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dN_B}{dt} = \frac{bC_A}{\dfrac{1}{k_g} + \dfrac{R(R-r_c)}{r_c\mathscr{D}_e} + \dfrac{R^2}{r_c^2 k_s}} \tag{12-33a}$$

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{bC_A/\rho_B}{\underbrace{\dfrac{r_c^2}{R^2 k_g}}_{\text{película}} + \underbrace{\dfrac{(R-r_c)r_c}{R\mathscr{D}_e}}_{\text{ceniza}} + \underbrace{\dfrac{1}{k_s}}_{\text{reacción}}} \tag{12-33b}$$

Como puede observarse la importancia relativa de las tres resistencias individuales varía a medida que aumenta la conversión o que disminuye r_c.

Considerando la progresión global en una partícula de tamaño constante desde su estado inicial hasta que se logra la conversión completa, calculamos, para las condiciones medias, que la importancia relativa de estas tres resistencias viene dada por:

$$-\frac{1}{S_{ex}}\overline{\frac{dN_A}{dt}} = \bar{k}_s C_A = \frac{C_A}{\dfrac{1}{k_g} + \dfrac{R}{2\mathscr{D}_e} + \dfrac{3}{k_s}} \tag{12-34}$$

Para partículas exentas de cenizas cuyo tamaño disminuye por reacción es necesario considerar solamente dos resistencias: la de la película gaseosa y la de reacción en la superficie. Como ambas están referidas a la superficie exterior de las partículas, pueden combinarse para dar, en cualquier instante:

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s}} c_A \tag{12-35}$$

Yagi y Kunii (1955), Shen y Smith (1965) y White y Carberry (1965) han deducido varias formas de estas expresiones.

Limitaciones del modelo de núcleo sin reaccionar. Las hipótesis en que está basado este modelo pueden no ajustarse a la realidad; por ejemplo, la reacción puede efectuarse a lo largo de un frente difuso en lugar de hacerlo en una superficie nítida entre el sólido sin reaccionar y las cenizas. Por consiguiente, corresponde a un comportamiento intermedio entre los modelos de núcleo sin reaccionar y de conversión progresiva (véase pág. 397). Wen (1968) e Ishida et *al* (1971 *a*) han estudiado este problema.

Por otra parte, para reacciones rápidas, la intensidad de desprendimiento de calor puede ser suficientemente grande para dar lugar a un gradiente de temperaturas significativo dentro de las partículas o entre la partícula y el seno del fluido. Wen y Wang (1970) estudiaron detalladamente este problema. Véase también lo indicado en la pág. 527.

A pesar de estas complicaciones, Wen (1968) e Ishida et *al* (1971 *a, b*) basándose en el estudio de numerosos sistemas llegaron a la conclusión de que el modelo de núcleo sin reaccionar constituye la mejor representación sencilla para la mayor parte de los sistemas reaccionantes gas-sólido.

Sin embargo, hay dos amplios tipos de excepciones a la conclusión anterior. El primero corresponde a la reacción lenta de un gas con un sólido muy poroso; en este caso la reacción puede efectuarse en todo el sólido y cabe esperar que el modelo de conversión progresiva se ajuste mejor al comportamiento real. Como ejemplo tenemos el envenenamiento lento de una pastilla de catalizador, que estudiaremos en el Capítulo 15.

La segunda excepción corresponde al caso en que el solido se convierte por la acción del calor sin necesidad de contacto con el gas; por ejemplo, en la cocción de pan o de ladrillos. En este caso también el modelo de conversión progresiva representa mejor el comportamiento real. Wen (1968) y Kunii y Levenspiel (1969) estudiaron estas cinéticas.

DETERMINACIÓN DE LA ETAPA CONTROLANTE DE LA VELOCIDAD

La determinación de la cinética y de las etapas controlantes de la velocidad en una reacción sólido-fluido, se efectúa siguiendo la conversión de las partículas

sólidas y observando cómo influye su tamaño y la temperatura en dicha conversión. Esta información puede obtenerse de varias maneras, que dependen de las condiciones y de los medios disponibles. Las observaciones siguientes constituyen una guía para un plan racional de experimentación y para la interpretación correcta de los resultados experimentales.

Temperatura. En general, la etapa química depende mucho más de la temperatura que las etapas físicas. Por consiguiente, los resultados experimentales a distintas temperaturas permitirán distinguir fácilmente si la etapa controlante es la de difusión a través de la película gaseosa, a través de la ceniza, o si es la de reacción química.

Tiempo. En las Figs. 12-9 y 12-10 se representa la conversión progresiva de sólidos esféricos, cuando la etapa controlante es la de reacción química, la de difusión en la película, o la de difusión en la ceniza. Los resultados de las experiencias cinéticas para distintos períodos, comparados con estas curvas de predicción, indicarán cuál es la etapa controlante; sin embargo, como la diferencia entre la difusión en la ceniza y la reacción química, como etapas controlantes, es pequeña, los resultados pueden estar enmascarados por la dispersión de los datos experimentales.

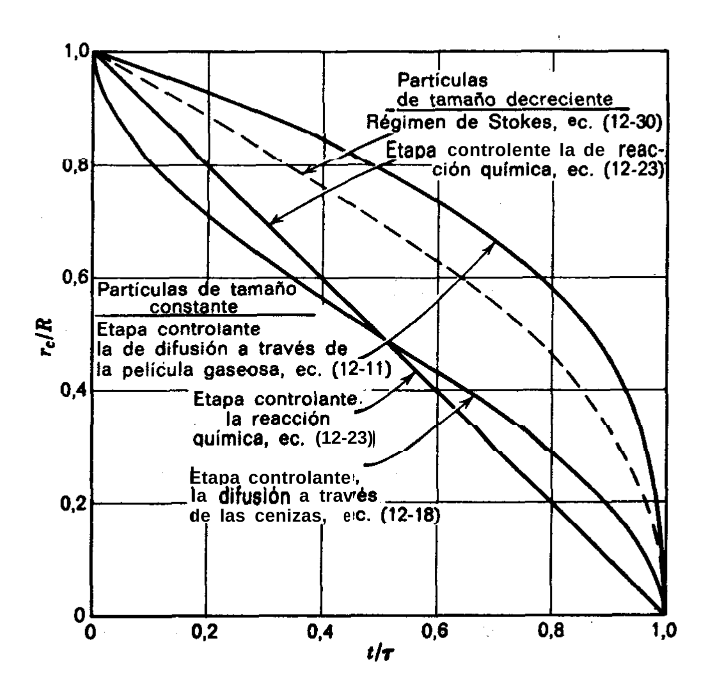


Fig. 12-9. Transcurso de la reacción de una partícula esférica con el fluido de los alrededores en función del tiempo necesario para la conversión completa.

Empleando las ecuaciones de la Tabla 12-1 pueden construirse curvas conversión-tiempo análogas a las de las Figs. 12-9 y 12-10 para otras formas de sólidos.

Tamaño de la partícula. Las ecs. (12-16), (12-21) y (12-8), con las ecs. (12-24) y (12-25), indican que el tiempo necesario para alcanzar la misma conversión fraccional, para partículas de tamaños diferentes pero constantes, viene dado por:

$t \propto R^{1,5 \text{ a } 2,5}$	cuando la etapa controlante es la de difusión en la película (el exponente disminuye al aumentar el módulo de Reynolds)	(12-36)
$t \propto R^2$	cuando la etapa controlante es la de difusión a través de las cenizas	(12-37)
$t \propto R$	cuando la etapa controlante es la de reacción química	(12-38)

Por consiguiente, las experiencias cinéticas con diferentes tamaños de partículas permiten distinguir las reacciones en las que las etapas controlantes son las físicas 0 la química.

La resistencia de la ceniza frente a la resistencia de la película. Cuando se forma una ceniza sólida consistente durante la reacción, la resistencia ofrecida al

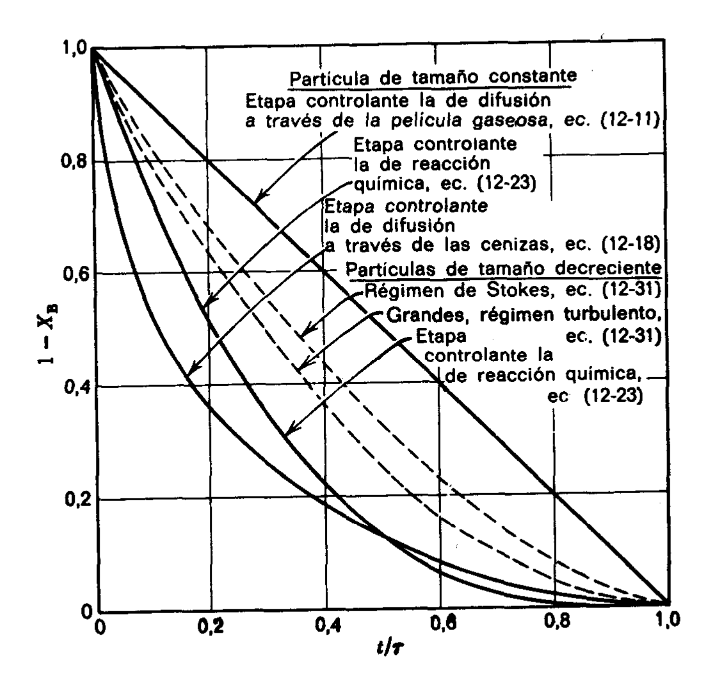


Fig. 12-10. Transcurso de la reacción de una partícula esférica con el fluido de los alrededores en función del tiempo necesario para la conversión completa.

paso del reactante en fase gaseosa suele ser mucho mayor a través de esta capa de ceniza que a través de la película gaseosa que rodea a la partícula; por consiguiente, puede despreciarse la resistencia de la película cuando se forma ceniza que no se desprende. Por otra parte, la resistencia de la ceniza no esta afectada por las variaciones de la velocidad del gas.

Predicción de la resistencia de la película. La magnitud de la resistencia de la película puede estimarse a partir de relaciones adimensionales, como la ec. (12-24); por lo tanto, si la velocidad observada es aproximadamente igual a la calculada, nos indica que la resistencia controlante es la de la película gaseosa.

La resistencia individual frente a la global. Si se representan los coeficientes cinéticos individuales frente a la temperatura, como se indica en la Fig. 12-11, el coeficiente global dado por las ecuaciones (12-34) o (12-35) no puede ser mayor que ninguno de los coeficientes individuales.

De acuerdo con estas observaciones, generalmente podemos deducir cuál es el mecanismo controlante mediante un pequeño programa experimental cuidadosamente planificado.

Veamos, como ejemplo, la interacción de las resistencias en la reacción gas-, sólido entre partículas de carbono puro y oxígeno,

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$
$$[B(s) + A(g) \rightarrow \text{productos gaseosos}]$$

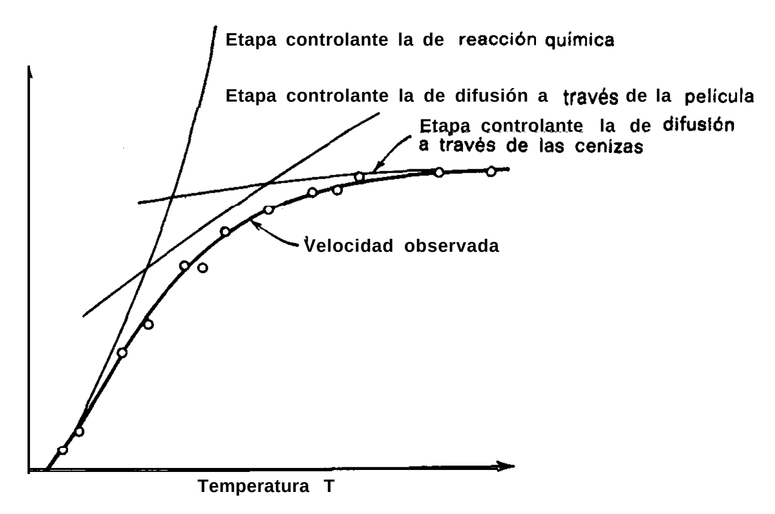


Fig. 12-11. Debido a que las resistencias a la reacción se presentan en serie, la velocidad neta o velocidad observada nunca es mayor que la de cualquiera de las etapas individuales.

de ecuación cinética

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2}4\pi R^2\rho_B\frac{dR}{dt} = -\rho_B\frac{dR}{dt} = \bar{k}_s C_A$$

Como no se forma ceniza durante la reacción, nos encontramos ante un caso cuya cinética corresponde a la de partículas que disminuyen de tamaño, en donde han de considerarse como máximo dos resistencias: la de reacción en la superficie y la de la película gaseosa. En función de estas resistencias, el coeficiente cinético global, en cualquier instante, obtenido a partir de la ec. (12-35), es:

$$\frac{1}{\bar{k}_s} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{k_g}$$

k_g viene dado por la ec. (12-24), mientras que k_s viene dado por la expresión de Parker y Hottel (1936):

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dN_B}{dt} = \frac{4{,}32\times10^{11}\,C_{Ag}}{\sqrt{T}}\;{}^{-44000\,\mathrm{cal}/RT} = k_s C_{Ag} \qquad (12\text{-}39)$$

en la que T viene dada en grados Kelvin, y C_{Ag} en mol-g por litro. En la Fig. 12-12 se representa esta información en forma gráfica y permite la determinación de $\bar{k}_s$ para distintos valores de las variables del sistema. Obsérvese que cuando la resistencia controlante es fa de la película, la reacción esta muy poco afectada por las variaciones de la temperatura, pero depende del tamaño de la partícula y de la velocidad relativa entre el sólido y el gas, como indica la familia de curvas casi paralelas y prácticamente horizontales.

Para extenderlo a otras condiciones de operación distintas de las ensayadas, hemos de saber si en las nuevas condiciones la etapa controlante es la misma o si cabe admitir que sea otra. Por ejemplo, para partículas con ceniza adherente, una elevación de la temperatura o un aumento en el tamaño de la partícula (aunque este efecto es menor) puede originar que la cinética pase a estar controlada por la etapa de difusión a través de las cenizas, mientras que en las operaciones en las que no se produce ceniza, una elevación de la temperatura puede dar lugar a que la etapa controlante de la reacción pase a ser la correspondiente a la resistencia en la película gaseosa en lugar de la de reacción.

APLICACIÓN AL DISEÑO

El diseño de un reactor sólido-fluido viene determinado principalmente por tres factores: la cinética de la reacción para partículas aisladas, la distribución de

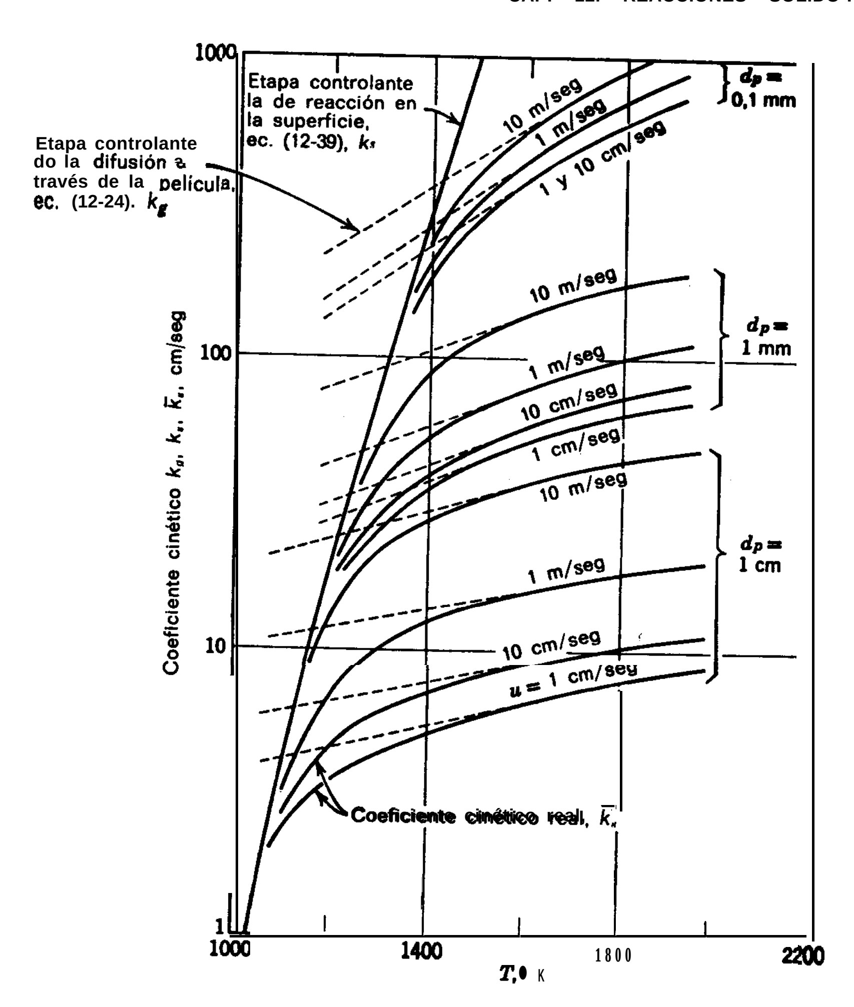


Fig. 12-12. Velocidad de combustión de partículas de carbón puro; adaptada de Yagi y Kunii (1955).

tamaños de los sólidos que han de reaccionar, y el tipo de flujo de sólidos y fluidos en el reactor. Resulta difícil el análisis del problema cuando la cinética es compleja y no se conoce bien, cuando los productos de reacción formados se mantienen en fase fluida, y cuando la temperatura varía mucho de un punto a otro del sistema. En estos casos el diseño ha de basarse principalmente en la experiencia alcanzada durante años, haciendo innovaciones y pequeños cambios en los reactores ya existentes. Probablemente el ejemplo industrial más importante de un sistema de este tipo, es el horno alto para la obtención del hierro.

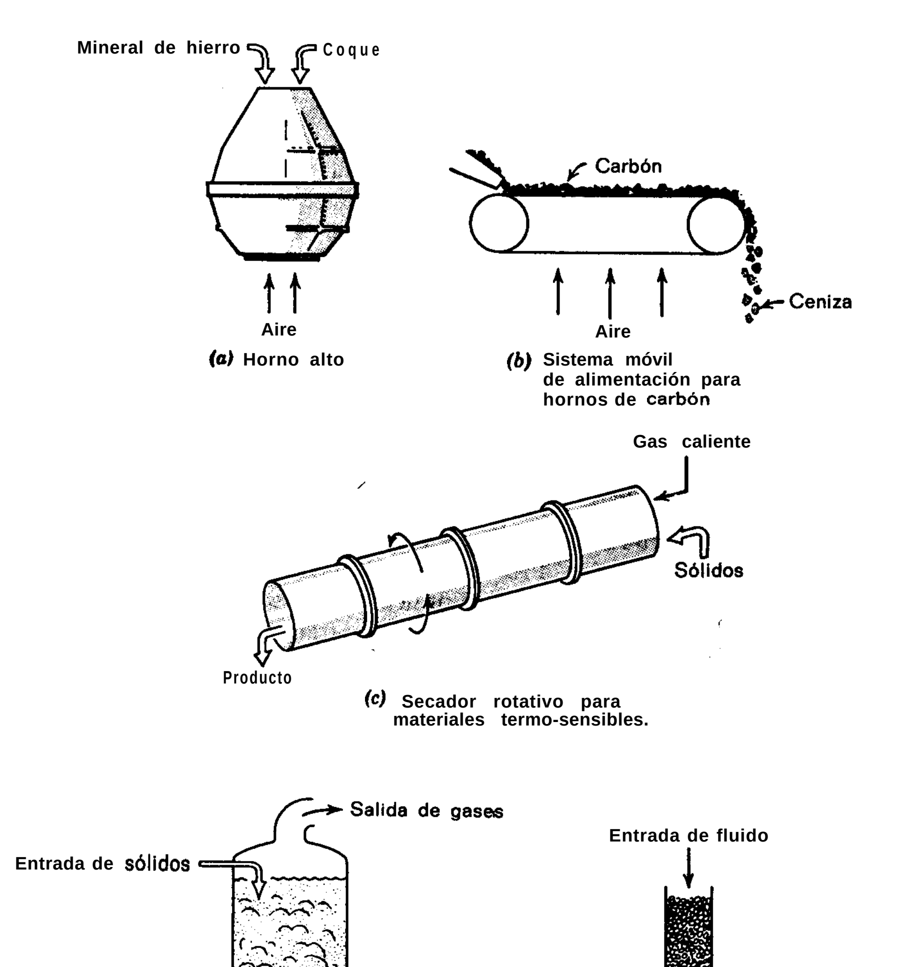


Fig. 12-13. Distintos tipos de contacto en reactores sólido-fluido: (a-c) flujo en pistón en contracorriente, en corriente cruzada, y *en* corriente directa. (*d*) flujo intermedio de gas o flujo mixto de sólido. (e) funcionamiento semicontinuo.

Aunque algunas reacciones que se efectúan a escala industrial no corresponden a análisis sencillos, no por ello debemos prescindir del estudio de sistemas idealizados, ya que representa satisfactoriamente muchos sistemas reaccionantes reales,

y además pueden tomarse como punto de partida para análisis más complejos. Consideraremos solamente sistemas idealizados muy simplificados, en los que se conoce la cinética de reacción, las características del flujo, y la distribución de tamaños de los sólidos.

Con referencia a la Fig. 12-13 vamos a estudiar brevemente como pueden clasificarse los distintos tipos de contacto en las operaciones gas-solido.

Flujo en pistón de sólidos y gases. Cuando los sólidos y los gases pasan a través de un reactor en flujo en pistón, sus composiciones cambiarán a lo largo del mismo y, generalmente, también cambia la temperatura.

El contacto entre fases en flujo en pistón puede realizarse de varios modos: por flujo en contracorriente, como en los hornos de cuba y en los de cemento (Figura 12-13 *a);* por flujo cruzado como en las cintas transportadoras de alimentación a los hornos (Fig. 12-13 6); o por flujo en corriente directa, como en los secaderos de polímeros (Fig. 12-13 c).

Flujo de sólidos en mezcla completa. El mejor ejemplo de reactor con flujo de sólidos en mezcla completa es un lecho fluidizado (Fig. 12-13 ***d).*** El flujo de gas en estos reactores es difícil de caracterizar y a veces es intermedio entre el de mezcla completa y el de flujo en pistón. Frecuentemente pueden suponerse condiciones isotérmicas dada la elevada capacidad calorífica de los sólidos.

Operaciones semicontinuas. Un ejemplo de un tratamiento semicontinuo de sólidos en el que el flujo del fluido se aproxima mucho al flujo ideal en pistón es el de una columna de intercambio iónico (Fig. 12-13 e). En cambio, en una chimenea corriente de hogar, que es otro ejemplo de operación semicontinua, el flujo del fluido es difícil de caracterizar.

Operaciones discontinuas. Como ejemplo de operación discontinua tenemos la disolución y reacción de una cantidad dada de un sólido en un fluido, como en el caso del ataque de un sólido por un ácido.

Se simplifica mucho el análisis y diseño de los sistemas de reacción sólido-fluido si puede considerarse que la composición del fluido es uniforme en todo el reactor. Este caso se presenta cuando la conversión fracciona1 de los reactantes en la fase fluida no es demasiado grande o cuando la retromezcla del fluido es considerable, como en los lechos fluidizados, y en este caso puede emplearse esta hipótesis sin desviarse demasiado de la realidad. Hacemos uso de esta hipótesis en tcdas las consideraciones indicadas a continuación.

Al final de este capítulo hacemos un breve estudio de las reacciones muy rápidas, representativas de algunas combustiones. En este caso el análisis se simplifica considerablemente debido a que no hay que tener en cuenta la cinética de reacción

Consideremos de nuevo cierto número de modelos de contacto, que encontraremos con frecuencia, y cuyas ecuaciones de funcionamiento vamos a desarrollar, partiendo, en todos los casos, de suponer uniforme la composición del gas, dentro del reactor.

Partículas de un solo tamaño, con flujo en pistón de sólidos y composición uniforme del gas

Se calcula directamente el tiempo de contacto o tiempo de reacción necesario para que el sólido alcance una conversión determinada, a partir de las ecuaciones de la Tabla 12-1.

Mezcla de partículas de tamaños diferentes, pero constantes, flujo en pistón de sólidos, y gas de composición uniforme

Consideremos una alimentación de sólidos constituida por una mezcla de partículas de diferentes tamaños. La distribución de tamaños de esta alimentación puede representarse por una función de distribución continua, o bien por una distribución discreta. Vamos a emplear esta última representación debido a que el análisis por tamizado, nuestro método de medida de distribuciones de tamaños, da medidas discretas.

Sea F la cantidad de sólidos que se está tratando por unidad de tiempo. Como la densidad del sólido puede variar durante la reacción, en general F se define como el caudal del sólido ; cuando la variación de la densidad del sólido es despreciable F será también el flujo de masa del sólido. Por otra parte, designaremos por $F(R_i)$ a la cantidad de material de tamaño R_i que entra en el reactor. Si R_m es el tamaño de las partículas mayores de la alimentación, para partículas que no cambian de tamaño, tenemos:

$$F = \sum_{R_i=0}^{R_m} F(R_i), \text{ cm}^3/\text{seg } 0 \text{ g/seg}$$

Las características generales de la distribución discontinua se representan en la Figura 12- 14.

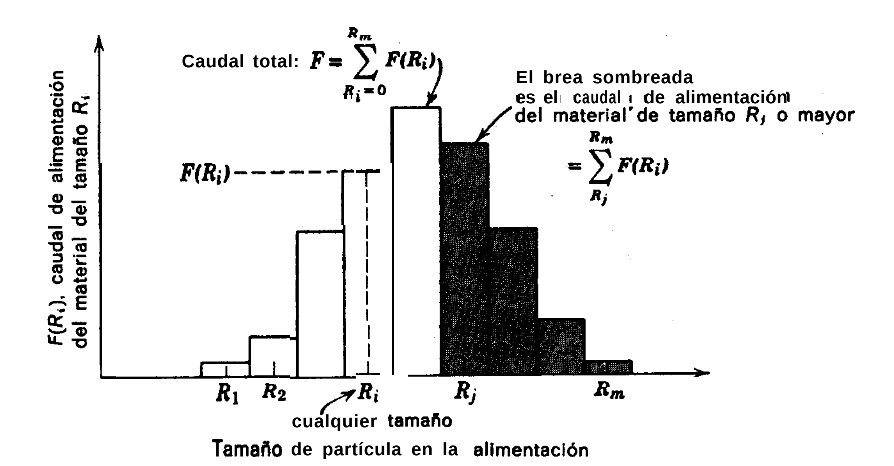


Fig. 12-14. Representación del caudal de alimentación de una mezcla de partículas.

En el caso de flujo en pistón, todos los sólidos permanecen en el reactor durante el mismo tiempo t_p. Admitiendo esto y conociendo la **cinética** para cualquiera de las resistencias controlantes, puede calcularse la conversión $X_B(R_i)$ para cualquier **tamaño** R_i. Por consiguiente, puede calcularse la conversión media $\bar{X}_B$ de los sólidos que salen del reactor sumando las contribuciones de todos los **tamaños** de partículas a la conversión global, es decir:

$$\begin{pmatrix}\text{valor medio de}\\ \text{la fracción de B}\\ \text{no convertida}\end{pmatrix} = \sum_{\substack{\text{todos los}\\ \text{tamaños}}} \begin{pmatrix}\text{fracción del reactante}\\ \text{B no convertido}\\ \text{en partículas}\\ \text{de tamaño } R_i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{fracción de la}\\ \text{alimentación}\\ \text{de tamaño } R_i\end{pmatrix} \qquad (12\text{-}40)$$

0 en ttrminos matemáticos

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R_i=0}^{R_m} [1 - X_B(R_i)] \frac{F(R_i)}{F}, \qquad 0 \leq X_B \leq 1$$

o (12-41)

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R(t_p=\tau)}^{R_m} [1 - X_B(R_i)] \frac{F(R_i)}{F}$$

siendo $R(t_p = \tau)$ el radio de la partícula mayor totalmente convertida en el reactor. Estas dos formas de la **ec. (12-41),** en realidad **idénticas,** requieren alguna aclaración. En primer lugar sabemos que cuanto menor sea el tamaño de la partícula menor **será** el tiempo necesario para la conversión completa, de aquí que algunas de las partículas de la alimentación, las menores de $R(t_p = \tau)$, **reaccionarán** completamente. Si aplicamos directamente las ecuaciones conversión-tiempo a estas partículas obtendremos valores de X_B **mayores** que la unidad, lo que carece de sentido físico. Por lo tanto en la primera forma de la **ec. (12-41),** X_B no ha de **tomar** valores mayores que la unidad mientras que en la segunda forma de la ecuación esta condición está comprendida en el **límite inferior** del sumatorio, ya que las partículas menores que $R(t_p = \tau)$ se convierten **totalmente** y no contribuyen a la fracción no convertida $1 - \bar{X}_B$.

Los **términos** $R(t_p = \tau)$ y $1 - X_B(R_i)$ de la **ec. (12-41),** vienen dados por las expresiones cinéticas de la Tabla 12-1, y cuando se conocen, permiten la evaluación de la conversión media para una alimentación mixta. En el ejemplo siguiente se aclara el procedimiento de cálculo.

Ejemplo 12-1. Conversión de una mezcla de tamaños en flujo en pistón

Una alimentación constituida por:

30 % de partículas de 50 μ de radio
40 % de particulas de 100 μ de radio
30 % de partículas de 200 μ de radio

se descarga continuamente sobre una parrilla móvil formando una capa delgada que se desplaza en corriente cruzada con un reactante gaseoso. Para las condiciones de operación ensayadas, el tiempo necesario para la conversión completa de los tres tamaños de partículas de la alimentación sólida es 5, 10 y 20 min., respectivamente. Calcúlese la conversión de los sólidos para un tiempo de residencia en el reactor de 8 minutos.

Solución. De acuerdo con el enunciado del problema, podemos considerar que los sólidos se desplazan en flujo en pistón con t_p = 8 min. y que la composición del gas es uniforme. Por consiguiente, para una alimentación mixta se puede aplicar la ec. (12-31), es decir:

$$1 - \bar{X}_B = [1 - X_B(50\mu)]\frac{F(50\mu)}{F} + [1 - X_B(100\mu)]\frac{F(100\mu)}{F} + \cdots \qquad \text{(i)}$$

siendo

$$\frac{F(50\mu)}{F} = 0{,}30 \qquad y \qquad \tau(50\mu) = 5 \text{ min}$$

$$\frac{F(100\mu)}{F} = 0{,}40 \qquad Y \qquad \tau(100\mu) = 10 \text{ min}$$

$$\frac{F(200\mu)}{F} = 0{,}30 \qquad Y \qquad \tau(200\mu) = 20 \text{ min}$$

Como para los tres tamaños de partículas:

$$R_1 : R_2 : R_3 = \tau_1 : \tau_2 : \tau_3$$

observamos, a partir de la ec. (12-38), que la etapa química es la controlante, y que las caracteristicas conversión-tiempo para cada tamaño vienen dadas por la ec. (12-23), es decir:

$$[1 - X_B(R_i)] = \left(1 - \frac{t_p}{\tau(R_i)}\right)^3$$

Sustituyendo en la ec. (i), tenemos:

$$1 - \bar{X}_B = \left(1 - \frac{8 \text{ min}}{10 \text{ min}}\right)^3 (0{,}4) + \left(1 - \frac{8}{20}\right)^3 (0{,}3)$$

Para $R = 100\mu$ para $R = 200\mu$

$$= 0.0032 + 0.0648 = 0{,}068$$

Por consiguiente, la fracción convertida de sólidos es igual al 93,2 %. Obsérvese que las particulas más pequeñas están totalmente convertidas y no contribuyen al sumatorio de la ec. (i).

Flujo de mezcla completa de partículas de un solo tamaño constante y gas de composición uniforme

Consideremos el reactor de la Fig. 12-13 *d*, con caudales constantes de sólido y de gas, a la entrada y a la salida del reactor. Suponiendo que la composición del gas es uniforme y que el flujo del sólido es de mezcla completa, este modelo representa un reactor de lecho fluidizado en el que no hay arrastre de sólidos.

La conversión X_B del reactante. en una partícula, depende del tiempo de permanencia en el lecho, y la correspondiente resistencia controlante vendrá dada por las ecs. (12-11), (12-18) o (12-23). Como el tiempo de permanencia en el reactor no es el mismo para todas las partículas, hemos de calcular una conversión media $\bar{X}_B$ de las partículas del material. Si suponemos que el sólido se comporta como un macrofluido se pueden aplicar los métodos del capítulo 10; por lo tanto, para los sólidos que salen del reactor podemos escribir:

$$\left(\begin{array}{c}\text{valor medio de}\\ \text{la fracción de B}\\ \text{no convertida}\end{array}\right) = \sum_{\substack{\text{partículas}\\ \text{de todas}\\ \text{las coladas}}} \left(\begin{array}{c}\text{fracción del reactante}\\ \text{no convertido, para}\\ \text{partículas que perma-}\\ \text{necen en el reactor un}\\ \text{tiempo comprendido}\\ \text{entre } t \text{ y } t+dt\end{array}\right)\left(\begin{array}{c}\text{fracción de la corriente}\\ \text{de salida que ha}\\ \text{permanecido en el}\\ \text{reactor un tiempo}\\ \text{comprendido}\\ \text{entre } t \text{ y } t+dt\end{array}\right) \tag{12-42}$$

0 en términos matemáticos:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^\infty (1 - X_B)\mathbf{E}\,dt, \qquad X_B \leqslant 1$$

Encontramos nuevamente, que si una partícula permanece en el reactor un tiempo mayor que el necesario para su conversión completa, la conversión calculada es mayor del 100 %, o sea $X_B > 1$; como esto no tiene sentido físico X_B valdrá la unidad para partículas con tiempo de residencia mayor que τ. Para garantizar que estas partículas no contribuyen a la fracción no convertida, modificamos esta ecuación escribiéndola en la forma:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^\tau (1 - X_B)\mathbf{E}\,dt \tag{12-43}$$

siendo E la distribución de edades de salida de los sólidos en el reactor (véase capítulo 9).

Para flujo en mezcla completa de sólidos, con un tiempo medio $\bar{t}$ de residencia en el reactor, según él capítulo 9, tenemos:

$$\mathbf{E} = \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} \tag{12-44}$$

Por lo tanto para flujo de sólidos de tamaño único en mezcla completa, que resulta totalmente convertido en el tiempo τ, tenemos:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^\tau (1 - X_B) \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} dt \qquad (12\text{-}45)$$

Esta ecuación puede integrarse para distintas resistencias controlantes.

Si la ***resistencia controlante es la de la película gaseosa,*** las ecs. (12-11) y (12-45) dan:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^\tau \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} dt \qquad (12\text{-}46)$$

que integrada por partes da:

$$\bar{X}_B = \frac{\bar{t}}{\tau}(1 - e^{-\tau/\bar{t}})$$

o en su forma equivalente desarrollada, utilizada para valores, grandes de $\bar{t}/\tau$:

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{2}\frac{\tau}{\bar{t}} - \frac{1}{3!}\left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^2 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^3 - \cdots \qquad (12\text{-}47)$$

Si la ***resistencia controlante es la de reacción química,*** sustituyendo la ec. (12-23) en la (12-45) resulta:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^\tau \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3 \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} dt \qquad (12\text{-}48)$$

Integrando por partes, utilizando la fórmula de recurrencia que se encuentra en cualquier tabla de integrales, obtenemos:

$$\bar{X}_B = 3\frac{\bar{t}}{\tau} - 6\left(\frac{\bar{t}}{\tau}\right)^2 + 6\left(\frac{\bar{t}}{\tau}\right)^3(1 - e^{-\tau/\bar{t}})$$

o en su forma equivalente. utilizada para valores grandes de t/τ: (12-49)

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{4}\frac{\tau}{\bar{t}} - \frac{1}{20}\left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^2 + \frac{1}{120}\left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^3 - \cdots$$

Si la ***resistencia controlante es la difusión a través de la ceniza,*** sustituyendo la ec. (12-18) en la ec. (12-45), e integrando, se obtiene una expresión complicada que desarrollada, da [véase Kunii (1958) y Yagi y Kunii (1961)]:

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{5}\frac{\tau}{\bar{t}} - \frac{19}{420}\left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^2 + \frac{41}{4620}\left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^3 - 0{,}00149\left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^4 + \cdots \quad (12\text{-}50)$$

En las Figs. 12-15 y 12-16 se representan estos resultados en forma gráfica para sólidos con flujo en mezcla completa. La Fig. 12-16 indica claramente que para lograr una conversión elevada de sólidos en un reactor de flujo en mezcla completa, se necesita un tiempo de permanencia mucho mayor que en un reactor de flujo en pistón.

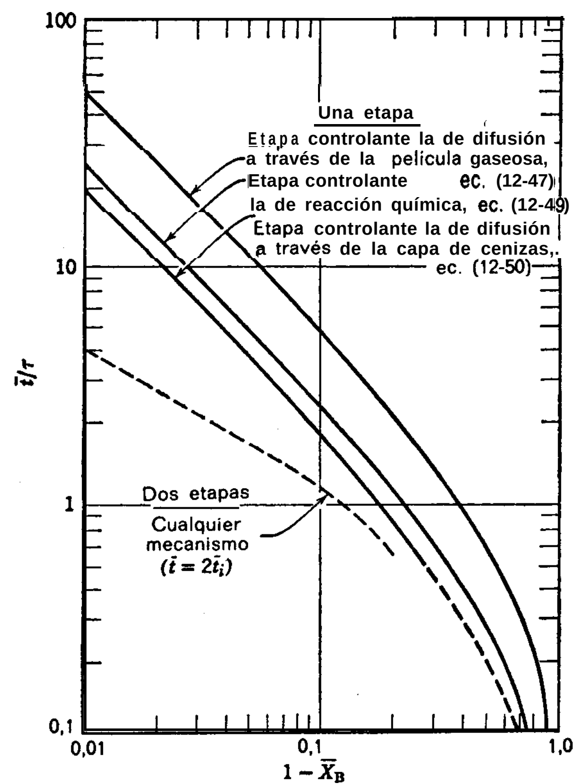


Fig. 12-15. Representación de la conversión media frente al tiempo medio de residencia en un reactor de flujo en mezcla completa para un solo tamaño de partículas del sólido.

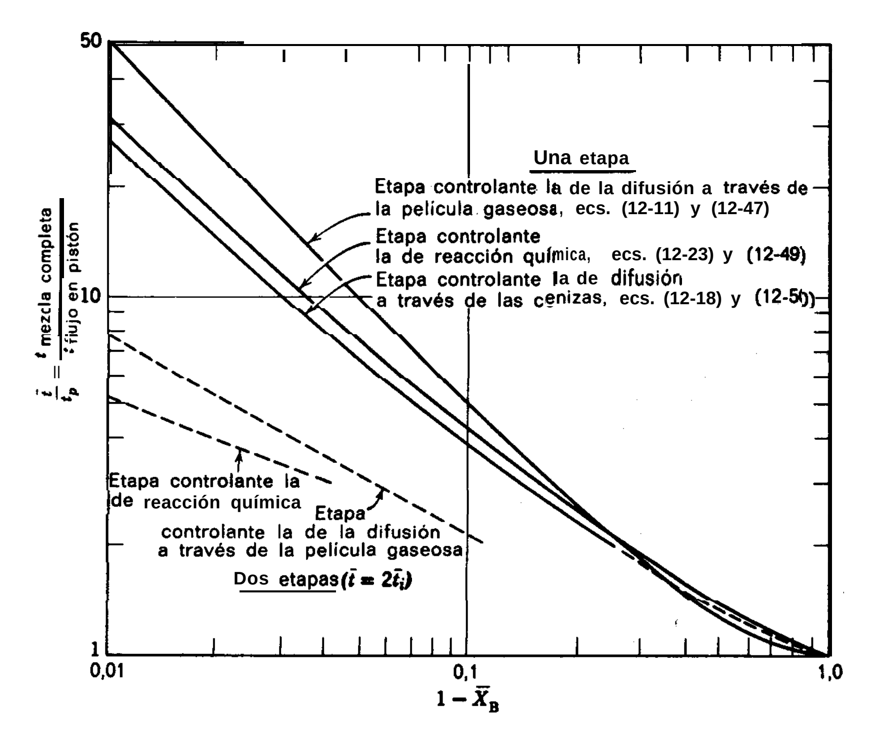


Fig. 12-16. Comparación entre los tiempos de residencia necesarios para efectuar una conversión determinada en reactores de mezcla completa y de flujo en pistón, con sólidos de un solo tamaño.

No resulta difícil la extensión de estas expresiones a operaciones en etapas múltiples. En las Figs. 12-15 y 12-16 se muestran estas curvas para operaciones en dos etapas, y en el Problema 12-P17 se estudia uno de estos casos. Kunii y Levenspiel (1969) dedujeron las expresiones para el caso general de operaciones con flujo en mezcla completa y N etapas.

Ejemplo 12-2. Conversión de una alimentación de tamaño único ea un reactor de flujo ea mezcla completa

Yagi y cols. (1951) tostaron partículas de pirrotita (sulfuro de hierro) dispersadas en fibras de asbesto, y encontraron que el tiempo necesario para la conversión completa se relacionaba con el tamaño de las partículas del modo siguiente:

$$\tau \propto R^{1,5}$$

Durante la reacción las partículas permanecían como sólidos consistentes.

Se ha de proyectar un reactor de lecho fluidizado, para convertir la pirrotita en el óxido correspondiente. La alimentación es de tamaño uniforme, $\tau = 20$ min., y el tiempo medio de

paso por el reactor $\bar{t} = 60$ min. Calcúlese la fracción de sulfuro original que quedara sin convertir.

Solución. Como durante la reacción se forma un producto material consistente, puede rechazarse la difusión a través de la película como resistencia controlante. Si la resistencia controlante es la de reacción química, la ec. (12-38) indica que:

$$\tau \propto R$$

mientras que, si la resistencia controlante es la difusión a través de la ceniza, la ec. (12-37) indica que:

$$\tau \propto R^2$$

Experimentalmente se encuentra que el exponente a que está elevado el diámetro esta comprendido entre estos dos valores; por consiguiente, es lógico admitir que ambos mecanismos ofrecen resistencia a la conversión. Empleando separadamente la difusión a través de la ceniza y la reacción química como resistencias controlantes, obtenemos los límites superior e inferior de la conversión.

El flujo de los sólidos en un lecho fluidizado se aproxima al de mezcla completa; por lo tanto, cuando la etapa controlante es la de reacción química, la ec. (12-49) con $\tau/\bar{t} = 20/60 = 1/3$, da:

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{3}\right) - \frac{1}{20}\left(\frac{1}{3}\right)^2 + \frac{1}{120}\left(\frac{1}{3}\right)^3 - \cdots = 0,078$$

Cuando la etapa controlante es la de difusión a través de la ceniza, la ec. (12-50) da:

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{5}\left(\frac{1}{3}\right) - \frac{19}{420}\left(\frac{1}{3}\right)^2 + \frac{41}{4620}\left(\frac{1}{3}\right)^3 - \cdots = 0,062$$

Por consiguiente, la fracción de sulfuro que queda sin reaccionar esta comprendida entre. el 6,2 % y el 7,8 %, cuyo valor medio es

$$1 - \bar{X}_B = 0,07,, \quad 0 \quad 7,0\%$$

Flujo en mezcla completa de partículas de diversos tamaños constantes, y gas de composición uniforme

Frecuentemente la alimentación a un reactor de mezcla completa corresponde a una amplia variedad de tamafios de partículas. Para este tipo de alimentación existirá solamente una corriente de salida (si no hay arrastre) y la conversión se obtendrá combinando los métodos dados por las ecs. (12-41) y (12-45).

Consideremos el reactor representado en la Fig. 12-17. Como la corriente de salida representa las condiciones del lecho, podemos concluir que son semejantes la distribución de tamafios en el lecho, en la alimentación, y en la corriente de salida. Es decir:

$$\frac{F(R_i)}{F} = \frac{W(R_i)}{W} \tag{12-51}$$

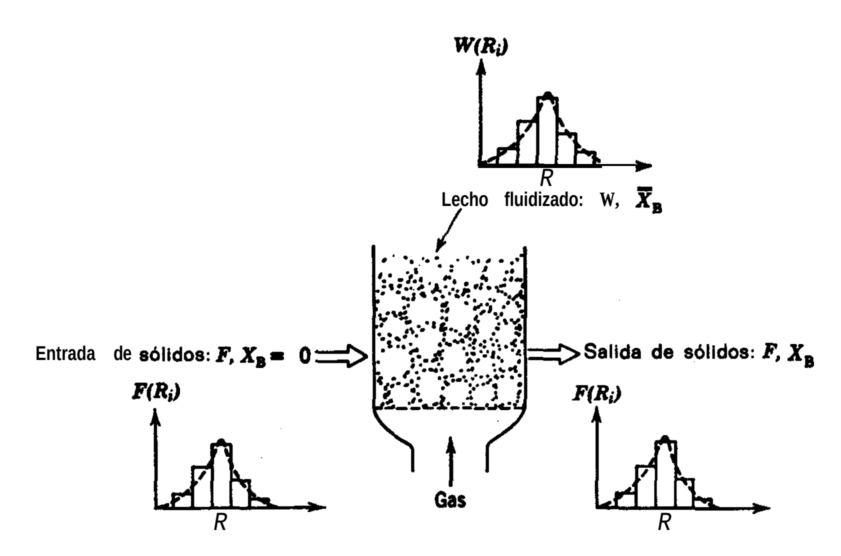


Fig. 12-17. Lecho fluidizado con una sola corriente de salida en el que se está tratando una mezcla de tamaños de sólidos. Obsérvese que en el lecho y en las corrientes de salida las distribuciones de tamaños son iguales.

siendo W la cantidad de material en el reactor, y $W(R_i)$ la cantidad de material de tamaño R_i en el reactor. Por otra parte, para este tipo de flujo el tiempo medio de residencia $\bar{t}(R_i)$ de material de tamaño R_i, es igual al tiempo medio de residencia del sólido en el lecho; es decir:

$$\bar{t} = \bar{t}(R_i) = \frac{W}{F} = \frac{(\text{peso de todos los solidos dentro del reactor})}{(\text{caudal de alimentación de sólidos al reactor})} \tag{12-52}$$

Designando por $\bar{X}_B(R_i)$ a la conversión media de partículas de tamaño R_i en el lecho, a partir de la ec. (12-45) tenemos:

$$1 - \bar{X}_B(R_i) = \int_0^{\tau(R_i)} [1 - X_B(R_i)] \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}}\, dt \tag{12-53}$$

Sin embargo, como la alimentación está constituida por partículas de tamaílos diferentes, el valor medio integral de la sustancia B no convertida para todos los tamaños es:

$$\left(\begin{array}{c}\text{valor medio de}\\ \text{la fracción de B}\\ \text{no convertida}\end{array}\right) = \sum_{\substack{\text{todos los}\\ \text{tamaños}}} \left(\begin{array}{c}\text{fracción no conver-}\\ \text{tida de partículas}\\ \text{de tamaño } R_i\end{array}\right) \left(\begin{array}{c}\text{fracción de las corrientes}\\ \text{de entrada o de salida}\\ \text{constituida por}\\ \text{partículas de tamaño } R_i\end{array}\right)$$

0 en términos matemáticos:

$$1 - \overline{X}_B = \sum_{R=0}^{R_m} [1 - \overline{X}_B(R_i)] \frac{F(R_i)}{F} \tag{12-54}$$

Combinando las ecs. (12-53) y (12-54), y sustituyendo la primera expresión por las ecs. (12-47), (12-49) o (12-50) para cada tamaño de partícula, obtenemos sucesivamente. para la ***difusión a través de la película como etapa controlante:***

$$1 - \overline{X}_B = \sum^{R_m} \left\{ \frac{1}{2!} \frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} - \frac{1}{3!} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}}\right]^2 + \cdots \right\} \frac{F(R_i)}{F} \tag{12-55}$$

para la ***reacción química como etapa controlante:***

$$1 - \overline{X}_B = \sum^{R_m} \left\{ \frac{1}{4} \frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} - \frac{1}{20} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}}\right]^2 + \cdots \right\} \frac{F(R_i)}{F} \tag{12-56}$$

Para la ***difusión a través de la ceniza como etapa controlante:***

$$1 - \overline{X}_B = \sum^{R_m} \left\{ \frac{1}{5} \frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} - \frac{19}{420} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}}\right]^2 + \cdots \right\} \frac{F(R_i)}{F} \tag{12-57}$$

siendo $\tau(R_i)$ el tiempo para la reacción completa de las partículas de tamaño R_i. El ejemplo siguiente ilustra la aplicación de estas expresiones.

Ejemplo 123. Conversión de mm mezcla de tamaños en un reactor de flujo en mezcla completa

Una alimentación constituida por:

30 % de partícula de 50 μ de radio
40 % de partículas de 100 μ de radio
30 % de partículas de 200 μ de radio

reacciona en un reactor de lecho fluidizado con flujo en régimen estacionario, constituido por un tubo de 1,20 m de logitud y 10 cm de diámetro. El gas fluidizante es el reactante en fase gaseosa, y para las condiciones de operación proyectadas, el tiempo necesario para la conversión completa es 5, 10 y 20 min para los tres tamaños de partículas de la alimentación., Calcúlese la conversión de los sólidos en el reactor para un caudal de alimentación de 1 kg de sólidos/min si el lecho contiene 10 kg de sólidos.

Información adicional:

Los sólidos son consistentes y no cambian de tamaño ni de peso durante la reacción.

Se emplea un ciclón para separar los sólidos arrastrados por la corriente gaseosa, que se retornan al lecho.

La variación de la composición de la fase gaseosa a través del lecho es pequeña.

Solución. De acuerdo con el enunciado del problema podemos considerar el lecho fluidizado como un reactor de flujo en mezcla completa. Para alimentación mixta se aplica la ec. (12-54) y

como la etapa controlante es la de reacción química (véase el ejemplo 12-1) esta ecuación se reduce a la (12-56), que con los datos del problema resulta:

$$F = 1000 \text{ g/min} \qquad \bar{t} = \frac{W}{F} = \frac{10000 \text{ g}}{1000 \text{ g/min}} = 10 \text{ min}$$
$$W = 10000 \text{ g}$$

$$F(50\mu) = 300 \text{ g/min} \quad \text{y} \quad \tau(50\mu) = 5 \text{ min}$$
$$F(100\mu) = 400 \text{ g/min} \quad \text{y} \quad \tau(100\mu) = 10 \text{ min}$$
$$F(200\mu) = 300 \text{ g/min} \quad \text{y} \quad \tau(200\mu) = 20 \text{ min}$$

Sustituyendo en la ec. (12-46) tenemos:

$$1 - \bar{X}_B = \left[\frac{1}{4}\left(\frac{5 \text{ min}}{10 \text{ min}}\right) - \frac{1}{20}\left(\frac{5}{10}\right)^2 + \cdots\right] \frac{300 \text{ g/min}}{1000 \text{ g/min}}$$
para $R = 50\mu$
$$+ \left[\frac{1}{4}\left(\frac{10 \text{ min}}{10 \text{ min}}\right) - \frac{1}{20}\left(\frac{10}{10}\right)^2 + \cdots\right] \frac{400}{1000}$$
para $R = 100\mu$
$$+ \left[\frac{1}{4}\left(\frac{20 \text{ min}}{10 \text{ min}}\right) - \frac{1}{20}\left(\frac{20}{10}\right)^2 + \cdots\right] \frac{300}{1000}$$
para $R = 200\mu$
$$= \left(\frac{1}{8} - \frac{1}{80} + \cdots\right)\frac{3}{10} + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{20} + \frac{1}{120} - \cdots\right)\frac{4}{10}$$
$$+ \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{5} + \frac{1}{15} - \frac{2}{110} + \cdots\right)\frac{3}{10}$$
$$= 0{,}034 + 0{,}083 + 0{,}105 = 0.222$$

Por consiguiente, la conversión media de los sólidos es:

$$\bar{X}_B = 77{,}8\%$$

Aplicación a un lecho fluidizado con arrastre de sólidos finos

Cuando la alimentación consta de una amplia distribución de tamaños de sólidos, puede producirse arrastre de finos en un lecho fluidizado; en este caso tenemos un reactor como el representado en la Fig. 12-18, con una corriente de alimentación y dos corrientes de salida. Designando con los subíndices 0, 1 y 2 a las corrientes de alimentación, de descarga, y de arrastre, respectivamente, por balances de materia para todas las corrientes tenemos:

$$F_0 = F_1 + F_2 \tag{12-58}$$

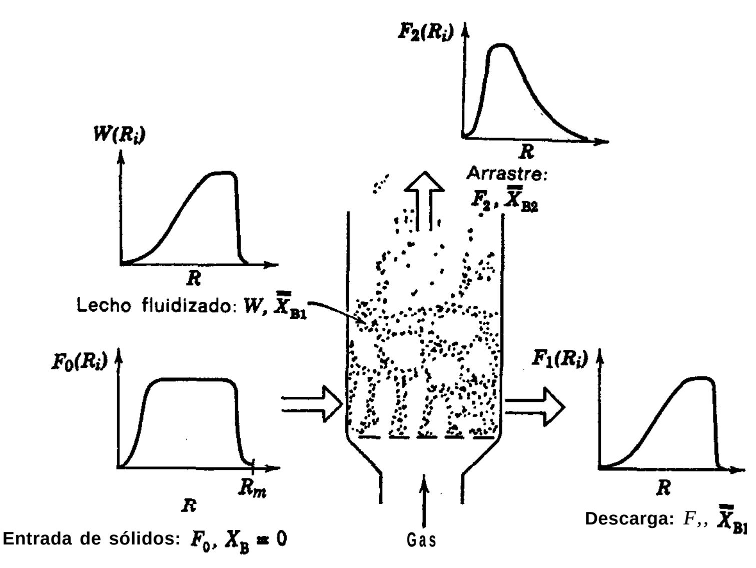


Fig. 12-18. Representación de la distribución de tamaños de todas las corrientes; en un lecho fluidizado con arrastre de sólidos.

y para las partículas de tamaños R_i

$$F_0(R_i) = F_1(R_i) + F_2(R_i) \tag{1249}$$

Como también se supone el flujo en mezcla completa, la composición de la corriente de descarga representa la composición en el lecho, o sea:

$$\frac{F_1(R_i)}{F_1} = \frac{W(R_i)}{W} \tag{12-60}$$

Para este lecho el tiempo medio de paso del material de tamaños diferentes no es el mismo. En efecto, como es más probable que sean arrastradas fuera del lecho las partículas de menor tamaño, se deduce intuitivamente que permanecerán en el mismo un tiempo más corto que las partículas más grandes. Combinando las ecs. (12-59) y (12-60) el tiempo medio de residencia de las partículas de tamaño R_i en el lecho, resulta:

$$\bar{t}(R_i) = \frac{(\text{peso de las partículas de tamaño } R_i \text{ en el lecho})}{(\text{caudales de estas partículas que entran o salen del lecho})}$$

$$= \frac{W(R_i)}{F_0(R_i)} = \frac{W(R_i)}{F_1(R_i) + F_2(R_i)} = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + \frac{F_2(R_i)}{W(R_i)}} \tag{12-61}$$

Esta expresión indica que el tiempo medio de residencia (y por consiguiente la conversión) de las partículas de cualquier tamaño determinado es el mismo en las corrientes de descarga y de arrastre.

La conversión media de las partículas de tamaño R_i, deducida de la ec. (12-43) es:

$$1 - \bar{X}_B(R_i) = \int_0^{\tau(R_i)} [1 - X_B(R_i)] \frac{e^{-t/\bar{t}(R_i)}}{\bar{t}(R_i)} dt \tag{12-62}$$

y para una alimentación que consta de una mezcla de tamaños de partículas tena mos, como con la ec. (12-54):

$$\begin{pmatrix}\text{valor medio de}\\ \text{la fracción de B}\\ \text{no convertida}\end{pmatrix} = \sum_{\text{todos los tamaños}} \begin{pmatrix}\text{fracción no convertida}\\ \text{en las partículas de}\\ \text{tamaño } R_i\end{pmatrix} \begin{pmatrix}\text{fracción de la alimentación}\\ \text{constituida por}\\ \text{partículas de tamaño } R_i\end{pmatrix}$$

o bien:

$$1 - \bar{X}_B = \sum^{R_m} [1 - \bar{X}_B(R_i)] \frac{F_0(R_i)}{F_0} \tag{12-63}$$

Las ecs. (12-63) y (12-62), combinadas sucesivamente con las ecs. (12-47), (12-49) y (12-50) dan, cuando la *etapa controlunte es la de difusión a través de la película:*

$$1 - \bar{X}_B = \sum^{R_m} \left\{\frac{1}{2!}\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}(R_i)} - \frac{1}{3!}\left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}(R_i)}\right]^2 + \cdots\right\} \frac{F_0(R_i)}{F_0} \tag{12-64}$$

cuando la *etapa controlante es la de reacción química:*

$$1 - \bar{X}_B = \sum^{R_m} \left\{\frac{1}{4}\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}(R_i)} - \frac{1}{20}\left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}(R_i)}\right]^2 + \cdots\right\} \frac{F_0(R_i)}{F_0} \tag{12-65}$$

cuando *la etapa controlante es la de difusión a través de las cenizas:*

$$1 - \bar{X}_B = \sum^{R_m} \left\{\frac{1}{5}\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}(R_i)} - \frac{19}{420}\left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}(R_i)}\right]^2 + \cdots\right\} \frac{F_0(R_i)}{F_0} \tag{12-66}$$

Comparando estas ecuaciones con las ecs. (12-55) a (12-57) observamos que las ecuaciones de conversión en lechos fluidizados con arrastre y las correspondientes a un reactor de mezcla completa en que $\bar{t}(R_i) = \bar{t}$ = *constante*, se diferencian solamente en la variación del tiempo medio de residencia con el tamaño de las partículas. Para una alimentación de un solo tamaño $\tau(R_i) = \tau$ = constante, y estas expresiones también se reducen nuevamente a las ecs. (12-47), (12-49) y (12-50).

Para ‘utilizar estas ecuaciones de conversión es necesario conocer $f(R_i)$, que aún desconocemos, y depende de las propiedades de las dos corrientes de salida [véase la ec. (12-61)]. Para determinar el flujo desdoblado y las propiedades de estas dos corrientes de salida se necesita alguna información independientesobre la velocidad de arrastre de las partículas fuera del lecho fluidizado, que consideramos a continuación.

$f(R_i)$ a partir de datos de elutriación. Los experimentos de elutriación muestran que el número de partículas marcadas, de un tamaño determinado, arrastradas fuera del lecho es proporcional al número de estas partículas en el lecho, o sea:

$$\frac{d(\text{número de partículas marcadas})}{dt} = \varkappa \begin{pmatrix}\text{número de partículas} \\ \text{marcadas en el lecho}\end{pmatrix} \qquad (12\text{-}67)$$

en la que $\varkappa$, denominada coeficiente de velocidad de elutriación, tiene las dimensiones de tiempo recíproco, y es función de las propiedades del sistema. Yagi y Aochi (1955), y Wen y Hashinger (1960) dedujeron expresiones generales para $\varkappa$ que correlacionan los datos obtenidos para una gran variedad de sistemas físicos.

La Fig. 12-19, que corresponde a experimentos característicos de elutriación, muestra cómo influye sobre $\varkappa$ el tamaño de las partículas, la velocidad del gas, y la altura del lecho. En la fluidización de partículas pequeñas, en las que algunas son arrastradas fuera del lecho, la interrelación entre estas variables viene dada aproximadamente por :

$$\varkappa \sim \frac{(\text{velocidad del gas})^4}{(\text{altura del lecho})(\text{tamaño de la partícula})^{2\,a\,3}} \qquad (12\text{-}68)$$

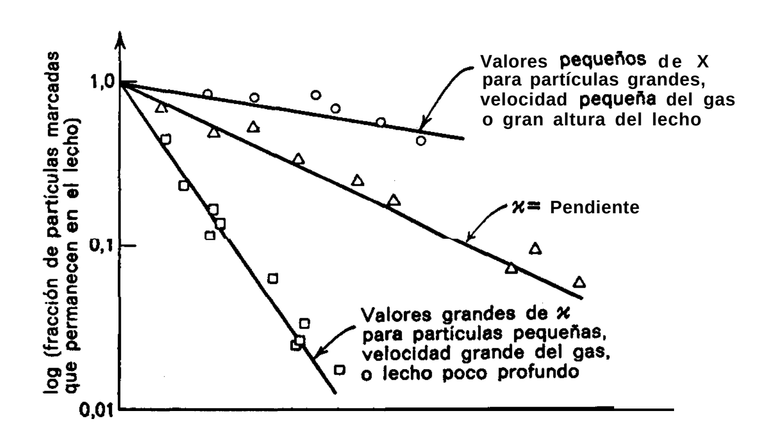


Fig. 12-19. Resultados característicos de experimentos de elutriación con una carga de sólidos, que muestran la dependencia de $\varkappa$ con las variables de fluidización. Adaptada de Yagi y Aochl (1955).

La ec. (12-68) no podrá extenderse a partículas más grandes que no sean arrastradas fuera del lecho, porque predice un valor para x distinto de cero, y sabemos que para estas partículas vale realmente cero.

Para partículas de tamaño R_i en el lecho, y en estado estacionario:

$$\varkappa(R_i) = \frac{\begin{pmatrix}\text{velocidad de arrastre de las}\\ \text{partículas de tamaño } R_i\end{pmatrix}}{\begin{pmatrix}\text{peso de estas partículas exis-}\\ \text{tentes en el lecho}\end{pmatrix}} = \frac{F_2(R_i)}{W(R_i)} \tag{12-69}$$

Con valores de x (R_i) obtenidos de experiencias independientes y aplicando la ec. (12-61), resulta:

$$\bar{t}(R_i) = \frac{W(R_i)}{F_0(R_i)} = \frac{1}{F_1/W + \varkappa(R_i)} \tag{12-70}$$

Antes de que pueda predecirse $\bar{t}(R_i)$ ha de evaluarse aún un último término, F_1. Se calcula F_1 combinando la ec. (12-70) con la (12-60), obteniéndose:

$$F_1(R_i) = \frac{F_0(R_i)}{1 + (W/F_1)\varkappa(R_i)} \tag{12-71}$$

efectuando la suma para todos los tamaños de partículas obtenemos:

$$\begin{aligned} F_1 &= F_1(R_1) + F_1(R_2) + \cdots + F_1(R_m) \\ &= \sum^{R_m} \frac{F_0(R_i)}{1 + (W/F_1)\varkappa(R_i)} \end{aligned} \tag{12-72}$$

Esta es la expresión que nos interesa para F_1; en consecuencia, si conocemos la distribución de tamaños en la alimentación, el tamaño del lecho, y $\varkappa$ para todos los tamaños de partículas, podemos obtener por tanteo el valor de F_1 del modo siguiente: Elegimos un valor de F_1, calculamos $F_1(R_i)$ a partir de la ec. (12-71), sumamos todos los valores de $F_1(R_i)$, y vemos si coincide con el valor de F_1 elegido.

De esta manera, a partir de F_1 se determina $\bar{t}(R_i)$, y una vez conocido podemos aplicar las ecs. (12-64), (12-65) o (12-66) para determinar la conversión en lechos con arrastre de finos.

Ejemplo 12-4. Conversión en un reactor de flujo en mezcla completa con arrastre de fii

Resuélvase el ejemplo 12-3 con las siguientes modificaciones. Se suprime el separador de ciclón con lo cual los sólidos serán arrastrados por el gas fluidizante. El coeficiente de velocidad

de **elutriación** en las condiciones de operación y para esta altura de lecho se estima que es:

$$\kappa = (500\ \mu^2/\text{min})R^2$$

siendo R el radio de las **partículas,** en micras.

Solución. A partir del ejemplo 12-3 y por resolución para $\varkappa(R_i)$ tenemos:

$$F_0 = 1000\ \text{g/min}, \qquad \bar{t} = \frac{W}{F_0} = 10\ \text{min}$$
$$W = 10000\ \text{g}$$

$$\varkappa(50\ \mu) = 0{,}2/\text{min} \qquad \tau(50\ \mu) = 5\ \text{min} \qquad F_0(50\ \mu) = 300\ \text{g/min}$$
$$\varkappa(100\ \mu) = 0{,}05/\text{min} \qquad \tau(100\ \mu) = 10\ \text{min} \qquad F_0(100\ \mu) = 400\ \text{g/min}$$
$$\varkappa(200\ \mu) = 0{,}0125/\text{min} \qquad \tau(200\ \mu) = 20\ \text{min} \qquad F_0(200\ \mu) = 300\ \text{g/min}$$

En la Fig. **12-E4** *a* se representan las cantidades conocidas de todas las corrientes en ese punto El procedimiento de resolución **será** el siguiente:

Etapa 1. Se calcula F_1 resolviendo por tanteo la **ec.** (12-72).

Etapa 2. **Se** calcula $\bar{t}(R_i)$ a partir de la **ec.** (12-70).

Etapa 3. ge calcula la conversión a partir de la **ec. (12-65),** ya que la reacción **química es** la controlante

Etapa 1. Supóngase F_1 = 625 **g/min**; entonces el valor de F_1 calculado por la **ec.** (12-72) es:

$$F_1 = \frac{300\ \text{g/min}}{1 + \dfrac{10000\ \text{g}}{625\ \text{g/min}}(0{,}2/\text{min})} + \frac{400}{1 + \dfrac{10000}{625}(0.05)} + \frac{300}{1 + \dfrac{10000}{625}(0{,}0125)}$$
$$R = 50\mu \qquad\qquad R = 100\mu \qquad\qquad R = 200\mu$$

$= 71{,}4$ **g de** material **50-**μ + 222.2 + 250

= 543.6 **g,** ... demasiado bajo

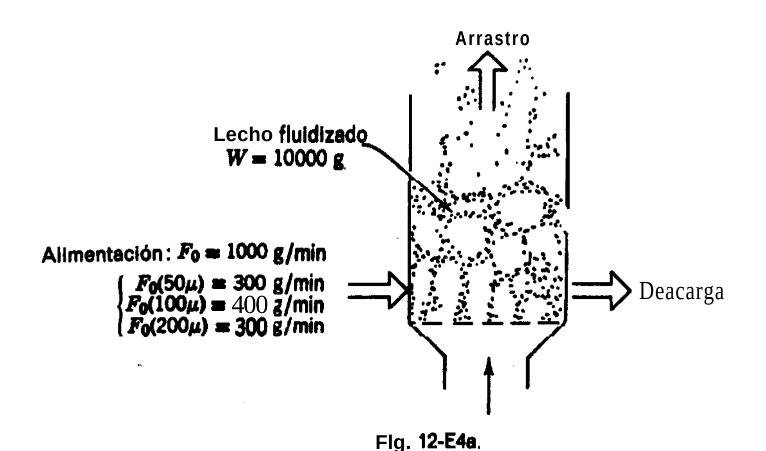


Fig. 12-E4a.

Supóngase $F_1 = 400$ g/min; entonces por cálculo:

$$F_1 = \frac{300}{1 + \frac{10000}{400}(0,2)} + \frac{400}{1 + \frac{10000}{400}(0,05)} + \frac{300}{1 + \frac{10000}{400}(0,0125)}$$

$$= 50 + 177,7 + 228,5$$

$$= 456.2 \text{ g/min}, \quad \ldots \text{ demasiado alto}$$

Supóngase $F_1 = 500$ g/min; entonces por cálculos similares a los anteriores se obtiene:

$$F_1 = 60 + 200 + 240 = 500 \text{ g}, \quad \ldots \text{comprobar}$$

$$F_1 = 500 \text{ g/min} \quad \text{y} \quad \left.\begin{array}{l} F_1(50\ \mu) = 60 \text{ g/min} \\ F_1(100\ \mu) = 200 \text{ g/min} \\ F_1(200\ \mu) = 240 \text{ g/min} \end{array}\right\}$$

Etapa 2. Empleando la ec. (12-70) los tiempos medios de residencia para los distintos tamaños de partículas son:

$$\bar{t}(50\ \mu) = \frac{1}{F_1/W + \kappa(50\ \mu)} = \frac{1}{\frac{500 \text{ g/min}}{10000 \text{ g}} + 0,2 \text{ min}} = 4 \text{ min}$$

$$\bar{t}(100\ \mu) = \frac{1}{500/10000 + 0,05} = 10 \text{ min}$$

$$\bar{t}(200\ \mu) = \frac{1}{500/10000 + 0,0125} = 16 \text{ min}$$

Etapa 3. Empleando la ec. (12-65) calculamos la conversión media integral. Es decir:

$$1 - \bar{\bar{X}}_B = \underbrace{\left[\frac{1}{4}\left(\frac{5 \text{ min}}{4 \text{ min}}\right) - \frac{1}{20}\left(\frac{5}{4}\right)^2 + \frac{1}{120}\left(\frac{5}{4}\right)^3 - \cdots\right]\frac{300 \text{ g/min}}{1000 \text{ g/min}}}_{R = 50\mu}$$

$$+ \underbrace{\left[\frac{1}{4}\left(\frac{10 \text{ min}}{10 \text{ min}}\right) - \frac{1}{20}\left(\frac{10}{10}\right)^2 + \cdots\right]\frac{400}{1000}}_{R = 100\mu}$$

$$+ \underbrace{\left[\frac{1}{4}\left(\frac{20 \text{ min}}{16 \text{ min}}\right) - \frac{1}{20}\left(\frac{20}{16}\right)^2 + \cdots\right]\frac{300}{1000}}_{R = 200\mu}$$

$$= 0.075 + 0,083 + 0,075 = 0,233$$

Entonces la conversión media de los sólidos es:

$$\bar{\bar{X}}_B = 76{,}7\%$$

Las composiciones del lecho y de las distintas corrientes, obtenidas por balances de materias, se muestran en la fig. 12-E4 *b*.

Comparando los resultados de los ejemplos 3 y 4 vemos que la conversión no ha disminuido apreciablemente por la elutriación de finos del lecho. En realidad como muestran los problemas al final del capítulo, la conversión puede algunas veces aumentarse, permitiendo el arrastre de algunos sólidos del lecho. Esto, que puede sorprender a primera vista, resulta claro al considerar que la elutriación de los finos que se convierten rápidamente, permite a las partículas mayores permanecer más tiempo en el lecho y aumentar su conversión. El predominio de las partículas mayores en el lecho puede observarse en la fig. 12-E4b.

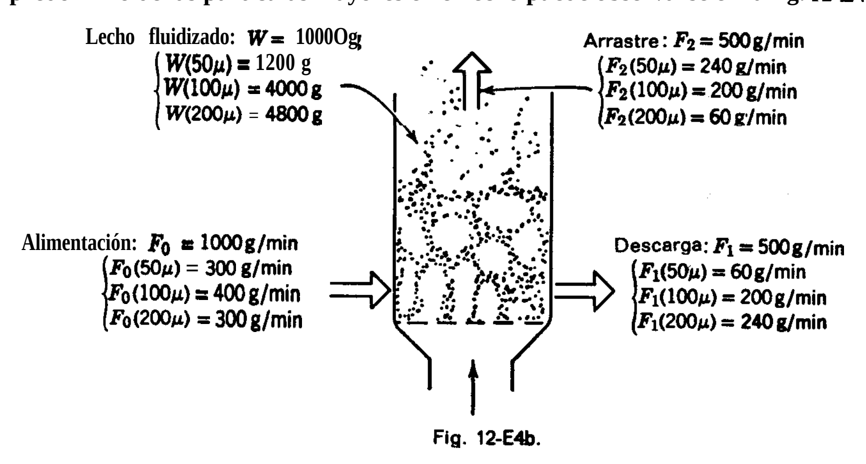


Fig. 12-E4b.

REACCIONES INSTANTANEAS

Cuando la reacción entre un gas y un sólido es lo suficientemente rápida de modo que cualquier elemento de volumen del reactor contiene solamente uno de los dos reactantes (pero no los dos) podemos decir que la reacción es instantánea. Se alcanzan aproximadamente estas condiciones en la combustión de sólidos finamente divididos a temperatura elevada.

En este caso la predicción del funcionamiento del reactor se hace de modo directo y depende solamente de la estequiometría de la reacción, puesto que la cinética no tiene influencia alguna. Vamos a aclarar estos conceptos con los tipos ideales de contacto indicados a continuación.

Cargas de sólidos. En la Fig. 12-20 se indican dos maneras de poner en contacto una carga de sólidos con un gas: una representa un lecho de relleno, y otra un lecho fluidizado sin bypass de gas en forma de grandes burbujas. En ambos casos el gas que sale del lecho estará completamente convertido, siempre que en el lecho exista sólido que no haya reaccionado. Tan pronto como todo el sólido haya

reaccionado (ocurrirá esto en el instante en que se haya añadido la cantidad este-quiométrica de gas) la conversión del gas descenderá a cero.

Flujo en pistón de gases y sólidos en contracorriente. Como en cualquier nivel del lecho sólo puede haber un reactante, habrá un plano de reacción nítido en el lugar en que se ponen en contacto los reactantes. Este plano estará situado en uno de los extremos del reactor de acuerdo con la corriente de alimentación que entra en exceso sobre la cantidad estequiométrica. Suponiendo que cada 100 moles de sólido se combinan con 100 moles de gas, en las Figs. 12-21 ***a*** y 12-21 ***b*** se representa la posición de la zona de reacción cuando la alimentación gaseosa es un poco menor 0 un poco mayor que la estequiométrica.

Puede interesarnos que la reacción se efectúe en la zona media del lecho, de modo que los extremos puedan utilizarse como regiones de intercambio de calor para calentar los reactantes. Puede lograrse esto regulando los caudales del gas y del sólido; sin embargo, como por naturaleza se trata de un sistema inestableserá necesario un control muy riguroso. En otra alternativa, indicada en la Fig. 12-21 c, se introduce por el fondo del lecho un ligero exceso de gas y en el lugar en que ha de efectuarse la reacción se retira una cantidad ligeramente superior a este exceso.

Un ejemplo de este tipo de operación es el de los reactores de lecho móvil para la recuperación del petroleo de los esquistos. Otra operación, en cierto modo análoga, es la del reactor de múltiples etapas en contracorriente, constituyendo un buen ejemplo el calcinador de lecho fluidizado de 4 o 5 etapas. En todas estas operaciones lo que más nos interesa es la eficacia de utilización del calor.

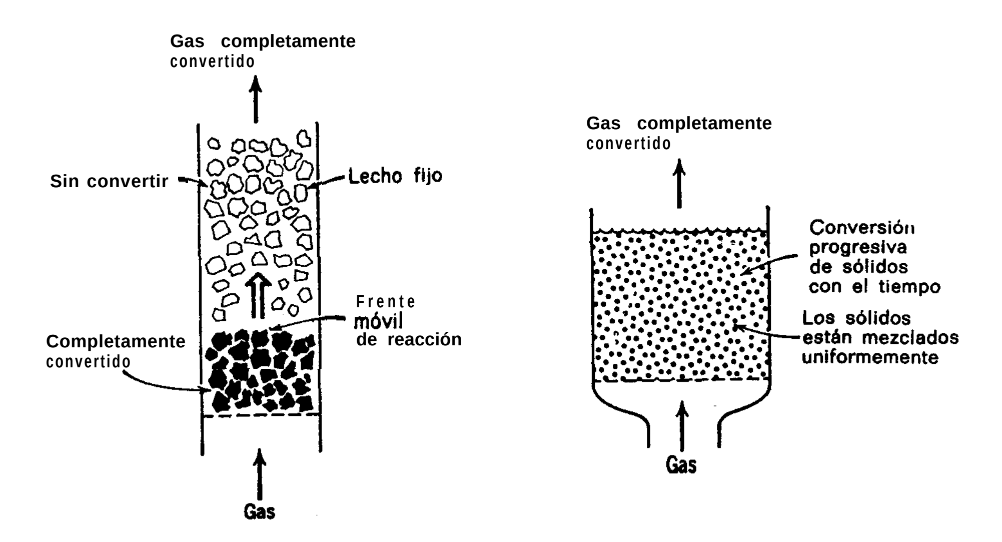


Fig. 12-20. Una carga de sólidos en contacto con un gas; reacción instantánea

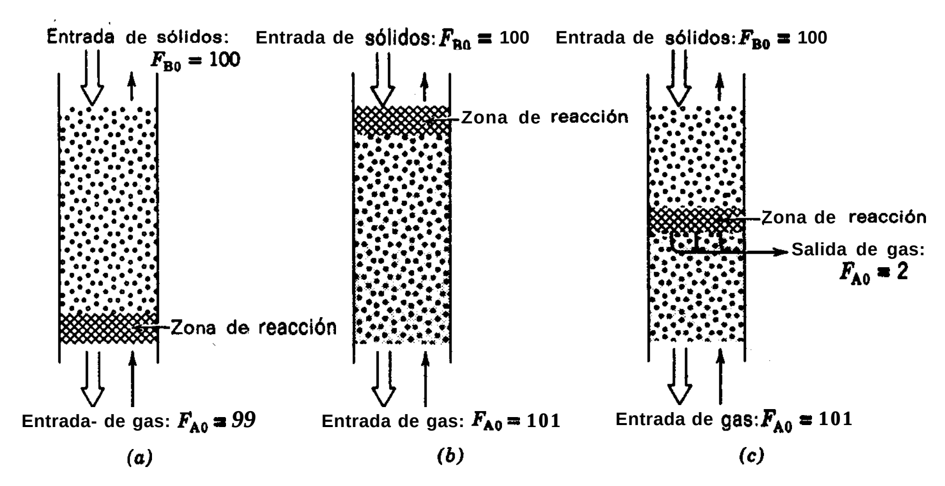


Fig. 12-21. La situación de la zona de reacción en flujo en pistón en contracorriente depende del componente que se encuentra en exceso sobre la cantidad estequiométrica.

Flujo en pistón en corriente directa y en corriente cruzada. En flujo en corriente directa, indicado en la Fig. 12-22 *a*, toda la reacción se efectúa en el extremo de entrada de la alimentación, lo que constituye un método de contacto poco adecuado para la eficacia de la utilización del calor y precalentamiento de los materiales de entrada.

Para el flujo cruzado, representado en la Fig. 12-22 b, hay un plano de reacción definido en los sólidos cuyo ángulo depende solamente de la estequiometría y de

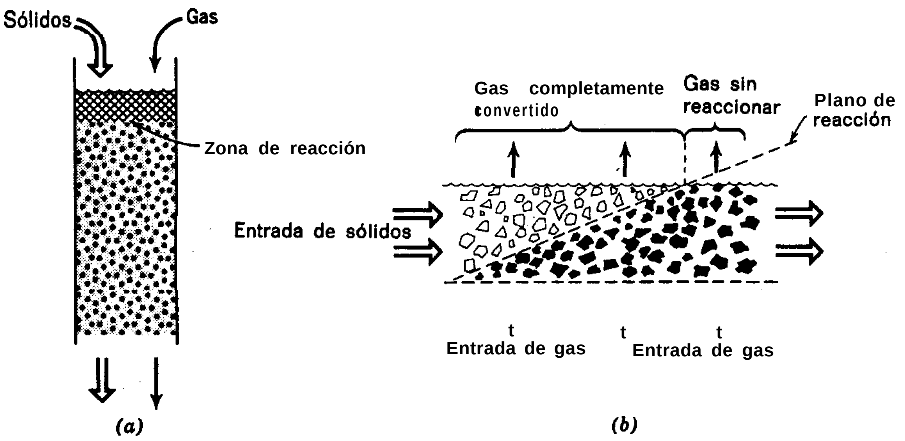


Fig. 12-22. Contacto gas-sólido en corriente directa y en corrientes cruzadas; reacción instantánea.

la velocidad relativa de alimentación de los reactantes. En la práctica, las características de transmisión del calor pueden modificar el ángulo de este plano.

Flujo en mezcla completa de sólidos y gases. En el caso ideal, el gas o el sólido también se convertirán completamente en el reactor, según cual sea la corriente en exceso.

Sin embargo, el caso real es más complejo, y para calcular la distribución de la conversión en las partículas que salen del lecho se necesita un modelo que se ajuste al comportamiento dentro del mismo. En uno de estos modelos se supone que una partícula del sólido contiene más reactante que el que le corresponde al gas que le rodea, de modo que la partícula consume el gas reactante a medida que se mueve en el lecho. Por consiguiente, para las condiciones medias, la conversión del sólido aumenta lenta y continuamente con el tiempo, o sea:

$$X_B \propto (\text{tiempo de estancia en el lecho}) = kt \qquad (12\text{-}73)$$

Por consiguiente, es de orden cero cuando los sólidos se comportan como macrofluidos.

En cierto modo, la incineración de residuos sólidos en lechos fluidizados de partículas de arena se aproxima a este comportamiento. En este caso la fase emulsionada en la que se encuentran los residuos sólidos contiene una cantidad de oxígeno insuficiente (la velocidad de intercambio burbuja-emulsión en los lechos fluidizados suele ser bastante pequeña); por consiguiente, los sólidos pueden sufrir una pirólisis dando vapores combustibles que se desplazan hacia la zona de vapor que se encuentra sobre el lecho. Por otra parte, las burbujas de gas ricas en oxígeno bypasan el lecho para quemar los vapores que se encuentran en la parte superior del mismo. En consecuencia, encima del lecho se produce una combustión retardada y una elevación de temperatura. Sin embargo, en la mayoría de los lechos el tiempo de residencia de los sólidos es suficientemente grande para que su conversión sea prácticamente completa.

OBSERVACIONES

Hemos considerado diversos tipos de contacto para la fase sólido-fluido y hemos indicado su método de diseño, para lo cual hemos supuesto flujo ideal de las dos fases. Para los sólidos la hipótesis de flujo en mezcla completa suele ser correcta; sin embargo, a veces, el admitir esta hipótesis para el flujo de gas constituye una simplificación demasiado grande que conduce a errores significativos. Para el diseño adecuado de las instalaciones de fluidización, deberían utilizarse modelos de flujo para el gas tales como los estudiados en el capítulo 9. Kunii y Levenspiel (1969) indican el modo de abordar este caso real.

Además de estas hipótesis para el flujo, hemos utilizado también un modelo bastante simplificado para la cinética de reacción (el modelo de núcleo sin reaccio-

nar). Podría pensarse que con estas hipótesis restrictivas bastante severas, nuestros modelos tendrían muy pocas aplicaciones; sin embargo, podemos afirmar que con modelos análogos a los estudiados por nosotros se han representado satisfactoriamente gran número de sistemas de importancia industrial, y se han utilizado para el diseño real; véase Yagi y Kunii (1961) y Kunii (1958). También hemos de indicar que cuando la reacción es lo suficientemente rápida el estudio se simplifica y es independiente de la cinética.

Para tener en cuenta las desviaciones con respecto al flujo en pistón en los reactores de lecho móvil Yagi et al (1961) estudiaron modificaciones de los métodos de este capítulo utilizando el modelo de dispersión, y Kunii y Levenspiel (1969) lo extendieron a reacciones con partículas que cambian de tamaño.

BIBLIOGRAFÍA

Kunii, D., y Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1969: para la elutriación, Capítulo 10; para el tratamiento de sólidos de tamaño variable, Capítulo 11; para las reacciones heterogéneas gas-solido. Capitulo 15.

Wen. C. Y., *Ind. Eng. Chem.*, *60, 34* (1968).

Shen, J., y Smith, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, *4, 293* (1965).

REFERENCIAS

Ishida, M., y Wen, C. Y., *Chem. Eng. Sci.*, *26,* 1031 (1971*a*).

Ishida, M., Wen, C. Y., y Shirai, T., *Chem. Eng. Sci.*, *26,* 1043 (19716).

Kunii, D., Tesis doctoral, Universidad de Tokyo, 1958.

Kunii, D., y Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons, New York. 1969.

Otake, T., Tone, S., y Oda, S., *Chem. Eng.* (Japón), 31, 71 (1967).

Parker, A. L., y Hottel, H. C., *Ind. Eng. Chem.*, *28,* 1334 (1936).

Ranz, W. E., y Marshall, W. R., *Chem. Eng. Prog.*, *48,* 173 (1952).

Shen, J., y Smith, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, *4, 293* (1965).

Wen, C. Y., *Ind. Eng. Chem.*, *60, 34 (1968).*

Wen, C. Y., y Hashinger. R. F., *A.I.Ch.E. Journal*, *6, 220* (1960).

Wen, C. Y., y Wang, S. C., *Ind. Eng. Chem.*, *62, 30 (1970).*

White, D. E., y Carberry, J. J., Can. *J. Chem. Eng.*, *43, 334* (1965).

Yagi, S., y Aochi, T., Artículo presentado a la Society of Chemical Engineers (Japón); véase Yagi y Kunii (1961).

Yagi, S., y Kunii, D., *Sth Symposium (International) on Combustion.* Reinhold, New York, 1955, p. 231; *Chem. Eng.* (Japón), 19, 500 (1955).

— y —, *Chem. Eng. Sci.*, 16, 364, 372, 380 (1961).

—, —, Nagahara, K., y Naito, H., *Chem. Eng.* (Japón), 25, 469 (1961).

PROBLEMAS

Están agrupados del modo siguiente:

Problemas 1-8. Cinética de conversión de sólidos.
Problemas 9-19. Diseño sencillo.
Problemas 20-26. Elutriación.
Problemas 27-30. Diseño de sistema con arrastre de sólidos.
Problemas 31-36. Miscelánea incluyendo los casos en que también ha de tenerse en cuenta la conversión da la fase gaseosa.

12-1. Una carga de sólidos se trata con un gas de composición uniforme. El sólido se convierte dando un producto no adherente, de acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar. En una hora la conversión es aproximadamente de 7/8, y en dos horas la conversión es completa. Indíquese el mecanismo controlante de la velocidad.

12-2. En un lugar sombrío, al final de la Brown Street en Lewisburg, Pensilvania, hay un monumento conmemorativo de la Guerra Civil: un general en bronce, un cañón de bronce con una inscripción que dice que todavla puede disparar, y un conjunto de balas esféricas de hierro. Cuando se construyó este monumento, en 1868, la longitud del círculo máximo de las balas era de 30 pulgadas (76,2 cm). En la actualidad, debido a los agentes atmosféricos, a la corrosión, y a la limpieza que se efectúa cada diez años por la DCW, las balas de cañón tienen solamente una longitud de 29,75 pulgadas (75,6 cm). Calcúlese aproximadamente cuánto tiempo tardarán en desaparecer.

12-3. Calcúlese el tiempo necesario para quemar completamente partículas de grafito ($R_0 = 5$ mm, $\rho_B = 2,2$ g/cm^3, $k_s = 20$ cm/s) en una corriente que contiene el 8 % de oxígeno. Supóngase que para la elevada velocidad de gas utilizada la difusión a través de la película no ofrece resistencia alguna al transporte ni a la reacción. Temperatura de reacción, 900 °C.

12-4. Una partícula reacciona con un gas de composición dada y a una temperatura determinada para dar un producto sólido. Indíquense. las características cinéticas de la reacción si la velocidad de reacción por gramo de sólido es:

a) proporcional al diámetro de la partícula,
b) proporcional al cuadrado del diámetro de la partícula,
c) independiente del tamaño de la partícula.

12-5. En un horno con una atmósfera constante se introducen dos pequeñas muestras de un sólido y se mantienen en el durante una hora. En estas condiciones las partículas de 4 mm alcanzan una conversión del 58 %, y las de 2 mm se convierten hasta el 87,5 %.

a) Indíquese el mecanismo controlante de la velocidad de conversión de los sólidos.
b) Calcúlese el tiempo necesario para la conversión completa de partículas de 1 mm, en este horno.

126. La reducción con hidrógeno del 6xido de hierro de densidad $\rho_B = 4,6$ g/cm^3 y 5 mm de radio, puede representarse aproximadamente por el modelo de núcleo sin reaccionar. Cuando no hay vapor de agua presente la estequiometría de la reacción es:

$$4H_2 + Fe_3O_4 \rightarrow 4H_2O + 3Fe$$

y la velocidad es aproximadamente proporcional a la concentración de hidrógeno en la corriente gaseosa. Otake *et* al (1967) han determinado el coeficiente cinético para esta reacción de primer

orden, encontrando:

$$k_s = 1,93 \times 10^{+5} e^{24000/RT}, \qquad cm/seg$$

a) Tomando $\mathcal{D}_e$ = 0,03 cm^2/seg como valor medio del coeficiente de difusión del hidrógeno a través de la capa de producto, calcúlese el tiempo necesario para la conversión completa de una partícula de óxido a metal, a 600 °C.

6) Indíquese si alguna de las resistencias es la controlante. En caso negativo, indíquese la importancia relativa de las distintas resistencias.

127. Se tuestan partículas esféricas de bknda de 1 mm de radio en una corriente de oxigeno del 8 % a 900 °C y 1 atm. La estequiometría de la reacción es:

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

Suponiendo que la reacción tiene lugar de acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar:

a) Calcúlese el tiempo necesario para la conversión completa de una partícula y la resistencia relativa de la difusión a través de la capa de cenizas durante esta operación.

6) Repítase el apartado *a*) para partículas de tamaño 0,05 mm.

Datos: Densidad del sólido, ρ_B = 4,13 g/cm^3 = 0,0425 $mol\text{-}g/cm^3$.
Coeficiente cinético, k_s = 2 cm/seg.
Para los gases en la capa de ZnO, $\mathcal{D}_e$ = 0,08 cm^2/seg.
Téngase en cuenta que la resistencia de la película seguramente puede despreciarse siempre que exista una capa de cenizas de espesor creciente.

12-8. Vamos a explorar las características del tiempo de retardo (absorción lenta) en un medicamento que se toma en forma de pastillas. Estas pastillas contienen muchas partículas pequeñas en una matriz impregnada con la sustancia activa que se disuelve lentamente. Indíquese la velocidad de disolución de la sustancia activa con el tiempo para partículas de la misma dimensión mínima, y de forma esférica, cilíndrica, o plana.

12-9. En un lecho fluidizado es necesario mantener 200 toneladas de sólido para alcanzar la conversión del 99 %, con partículas de tamaño constante, siendo la etapa controlante la de difusión a través de las cenizas. Calcúlese la cantidad de sólidos que ha de mantenerse en dos lechos fluidizados en serie para lograr idéntica conversión con la misma velocidad de alimentación y características del gas.

12-10. En la combustión de una gran pira de carbón esta ardiendo toda su superficie. Al cabo de 24 horas su altura, medida por su silueta sobre el horizonte, disminuye en un 5 %.

a) Calcúlese la disminución de su masa.

b) Calcúlese el tiempo que tardara en apagarse.

c) Indíquense las hipótesis básicas para efectuar las estimaciones.

12-11. Para la reacción de sólidos disponemos de un lecho fluidiido en dos etapas, como los de la Fig. 12-P17. Una etapa es doble que la otra y el gas empleado tiene las mismas

características en las dos etapas. Indíquese cuál de las dos etapas ha de situarse en primer lugar para obtener la conversión mas alta.

12-12. En un lecho fluidizado en batería reaccionan sólidos de tamaño constante, de 0,3 mm de radio, con un gas en flujo estacionario, obteniéndose los siguientes resultados:

$$Fo = 10\ \text{g/seg}, \qquad W = 1000\ \text{g}, \qquad \bar{X}_B = 0{,}75$$

La conversión dépende mucho de la temperatura, lo que nos sugiere que la etapa de reacción es la que controla la velocidad.

a) Diséñese un reactor comercial de lecho fluidizado (calcúlese W) para tratar 4 t/h de alimentación de sólidos de 0,3 mm de radio para alcanzar la conversión del 98 %.

b) Determínese el tamafio de un lecho fluidizado de dos etapas para efectuar esta operación.

12-13. En un lecho fluidizado con partículas de tamafio uniforme se alcanza una conversión del 60 % dando un producto sólido, de acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar y siendo la etapa controlante la de reacción. Calcúlese la conversión de los sólidos:

a) si se duplica el tamaño del reactor y se utiliza el mismo gas,

b) si a la salida del reactor se coloca un segundo reactor del mismo tamafio, y se utiliza el mismo gas.

12-14. Una alimentación sólida constituida por: 20 % en peso de'partfculas de 1 mm y menores; 30 % en peso de partículas de 2 mm; y 50 % en peso de partículas de 4 mm, pasa a través de un reactor tubular rotatorio inclinado, anüogo a un horno de cemento, en el que reacciona con un gas de composición uniforme para dar un producto sólido duro y compacto. Experimentafmente se encuentra que el transcurso de la reacción se puede representar por el modelo de núcleo sin reaccionar y que la etapa controlante es la de reacción. El tiempo necesario para la conversión completa de las partículas de 4 mm es de 4 horas. Determínese el tiempo de residencia en el reactor tubular necesario para alcanzar:

a) 75 % de conversión de los sólidos.

b) 95 % de conversión de los sólidos.

c) 100 % de conversión de los sólidos.

12-15. La Lavender Hill Philanthropic Society es una organización benéfica dedicada a la conservación de monumentos y edificios históricos.

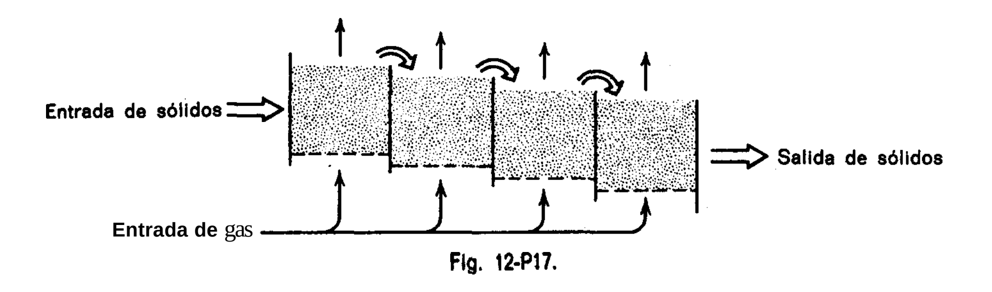


Fig. 12-P17.

Ahora comienza su última aventura; la más audaz y la más grande de todas las emprendidas Por este grupo: salvar Fort Knox de hundirse completamente debido a la excesiva y no planificada sobrecarga sobre sus cimientos. La solución para este «pesado» problema es evidente; eliminar la sobrecarga.

Cuidadosos estudios realizados estiman que la sobrecarga sobre los cimientos puede aligerarse suficientemente eliminando 50 toneladas de cilindros largos de 1" de diámetro, de barras de oro que valen unos 64 millones de dólares. Esto ha de hacerse a partir de las 8 de la tarde. Es conveniente resolverlo lo más pronto posible, pero antes de las 8 de la mañana del día siguiente, que es cuando se espera una visita de representantes de diversas autoridades. Después de sopesar varias alternativas, se idea un plan ingenioso para eliminar las barras en la piscina del personal, que se llenará de agua regia para esta ocasión.

La investigación bibliográfica no ofrece datos útiles para esta reacción, por lo tanto se proyecta un experimento con la única muestra de oro disponible, una esfera de oro de 1/2" de diámetro. Usando el mismo ácido de la piscina se han obtenido los siguientes datos:

Tamaño de la esfera, diámetro, pulgadas	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
Tiempo, min	0	42	87	130	172	216

a) Calcúlese el tiempo necesario para que desaparezcan las barras, e indíquese si a las 8 de la mañana habrán desaparecido.

b) Cuanto antes se disuelvan las barras más seguro es el proyecto, salvo contingencias imprevistas. Pensando que la agitación puede acelerar la reacción, el director del proyecto, con afán de ayuda, sugiere que el psicólogo del grupo, Harry (que no es un miembro muy brillante), preste sus servicios removiendo el líquido con un agitador. ¿Serán necesarios los servicios de Harry?

Observación: La capacidad de la piscina es lo bastante grande para que la concentración del ácido no varíe apreciablemente durante la reacción.

12-16. En una atmósfera uniforme, partículas sólidas de 4 mm alcanzan una conversión del 87,5 % en 5 minutos. El tamafio de las partículas sólidas no varía durante la reacción ysesabe que la etapa controlante es la de reacción química. Calcúlese el tiempo medio de residencia de los sólidos para alcanzar la misma conversión en un reactor de lecho fluidizado con una atmósfera análoga, utilizando una alimentación de cantidades iguales de partículas de 2 mm y 1 mm.

12-17. Cuando para partículas de tamafio constante la etapa controlante es la de reacción:

a) Dedúzcase- la expresión para la conversión de los sólidos en un lecho fluidizado de N etapas del mismo tamafio si el gas empleado tiene la misma composición en todas las etapas: véase la Fig. 12-P17.

b) Demuéstrese que para un reactor de dos etapas la expresión se reduce a:

$$1 - \bar{X}_B = 1 - \frac{6}{y} + \frac{18}{y^2} - \frac{24}{y^3} + \left(\frac{6}{y^2} + \frac{24}{y^3}\right)e^{-y}$$

donde $y = \tau/t_i$, y t_i es el tiempo de residencia del sólido en cada etapa.

c) Cuando $t_i > \tau$ demuestrese que la expresión anterior para la conversión se transforma en:

$$1 - \bar{X}_B = \frac{y^2}{20}\left(1 - \frac{y}{3} + \frac{y^2}{14} - \frac{y^3}{84} + \cdots\right)$$

1218. En una atmósfera uniforme, partículas sólidas de 4 mm alcanzan una conversión del 87,5 % en 5 minutos. El tamaño de las partículas sólidas no varía durante la reacción y se sabe que la etapa controlante es la de difusión a través de las cenizas. Calcúlese la conversión media que se obtendrfa en un reactor de lecho fluidizado que operase con una atmósfera análoga, y cuya alimentación estuviera formada por pesos iguales de partículas de 2 mm y 1 mm, si el tiempo medio de residencia de los sólidos en el reactor e-s de 30 minutos.

12-19. Se proyecta un reactor de lecho fluidizado para la conversión continua del reactante sólido B a producto sólido R. Para calcular el tiempo medio de residencia de los sólidos en este reactor de flujo se han cbtenido los siguientes datos en una unidad discontinua de fluidización:

A intervalos de 1 minuto se toman muestras en el reactor discontinuo y se analizan B y R para saber en que momento se ha alcanzado la conversión del 50 %, obteniéndose los resultados siguientes:

Tamaño de las partículas en el reactor discontinuo. .	4 mm	12 mm
Temperatura de la experiencia	550°C	590°C
Tiempo necesario para la conversión del 50 %......	15 min	2 horas

Calcúlese el tiempo medio de residencia necesario para alcanzar la conversión del 98 % de B en R, si el reactor de flujo opera a 550 °C con alimentación de partículas de 2 mm. Las partículas no varían de tamaño durante la reacción, por lo que puede despreciarse la resistencia de la película gaseosa.

12-20. *a*) En un lecho fluidizado que contiene 60 kg de sólido, entran como alimentación partfculas *de* un solo tamaño a razón de 2 kg/min. Calcúlese el tiempo medio de residencia del sólido, suponiendo que no hay arrastre.

b) Manteniendo el mismo caudal de alimentación del sólido se incrementa el flujo de gas, con lo que se origina una expansión del lecho y su contenido se reduce a 50 kg de sólido. Por otra parte, se arrastra fuera del lecho 0,86 kg de sólido/min. Calcúlese el tiempo medio de residencia de los sólidos.

12-21. Una carga de sólidos (20 kg de A, 20 kg de B, 60 kg de C) se fluidizan con aire a velocidad elevada y los sólidos arrastrados se separan y se recogen para su analisis. Después de 8 minutos de funcionamiento el análisis de los sólidos arrastrados da 18 kg de A, 10 kg de B y ningún C.

a) Calcúlese el coeficiente de elutriación de estos sólidos.

b) Si los sólidos arrastrados se recogen en un ciclón y retornan inmediatamente al lecho, calcúlese la velocidad de arrastre de los sólidos en estas condiciones.

12-22. Considérese la siguiente operación en un lecho fluidizado en estado estacionario. Una mezcla de sólidos A y B (40 kg de A/h y 60 kg de B/h) entran continuamente como alimentación a un lecho que contiene 100 kg de sólidos. Debido a la elevada velocidad de gas utilizada, son arrastrados fuera del lecho 20 kg de sólidos/h, todos de A; el resto de los sólidos sale del lecho por un rebosadero de descarga. Calcúlese el tiempo medio de residencia en el lecho:

a) de la corriente total de- los sólidos,
b) del sólido A,
c) del sólido B.

12-23. Las experiencias en estado estacionario sobre las velocidades de elutriación de sólidos, se efectúan en un aparato sencillo constituido por un lecho fluidizado y un ciclón que sirve para separar y retornar al lecho los sólidos arrastrados.

En uno de los experimentos se. introduce una carga, preparada especialmente de óxido de titanio, compuesta de 400 g de partículas uniformes de 25 μ de radio, 600 g de partículas de 50 μ de radio, y 5000 g de material de mayor tamaño con un radio aproximado de 150 μ, y se fluidiza con un gas a una determinada velocidad. Cuando se alcanza el estado estacionario el arrastre es de 22 g/min. y está formado por un 27,3 % de partículas de 50 μ y el resto por partículas de 25 μ. Como la cantidad de sólidos en el sistema de recirculación es pequeña en cualquier instante (unos 10 g) podemos despreciarla para el cálculo de la composición del lecho.

Dedúzcase el coeficiente cinético de elutriación en función del radio de las partículas (en centímetros) suponiendo que se cumple la relación: $\varkappa(R) = a(R)^{\beta}$. Dedúzcanse también las dimensiones de a y β.

12-24. Con un caudal uniforme de alimentación de partículas de un solo tamaño a un lecho fluidizado con un caudal de gas determinado, se arrastra fuera del lecho el 50 % de la alimentación sólida. Manteniendo los mismos caudales del sólido y del gas, y duplicando la altura del lecho fluidizado, calcúlese la variación de las siguientes magnitudes:
a) El tiempo medio de residencia de los sólidos.
b) El coeficiente cinético de elutriación.
c) La fracción del lecho arrastrada.
Supóngase que el lecho no cambia de densidad.

12-25. En una columna de 10 cm de diámetro interno se han de fluidizar perlas de vidrio en marcha discontinua, con aire a 21 °C, 1 atm y 122 cm/s. Wen y Hashinger (1960) han determinado' las cantidades de sólidos de distintos tamaños que son arrastrados fuera del lecho a intervalos de 2 min, encontrando los datos indicados en la tabla siguiente:

Diámetro de la partícula, micras	Cantidad inicial, g	Cantidad separada, g
70	450	414
98	450	291
146	450	148
277	4050	0

Calcúlese el coeficiente cinético de elutriación en función del tamaño de las partículas para los tres tamaños más pequeños de las perlas de vidrio.

12-26. Se fluidiza una carga de 60 kg de A y 40 kg de B. La velocidad del aire utilizado es bastante elevada y los sólidos que son arrastrados fuera del lecho se recogen en un ciclón y retornan inmediatamente al lecho. Cuando se alcanza el estado estacionario se arrastran y retornan al lecho 36 kg de A/h y 8 kg de B/h.

Se proyecta una operación continua en la que una mezcla de A y B **(100 kg/h)** entra continuamente como alimentación a un lecho que contiene 100 kg de sólidos, manteniendo la misma velocidad del aire que en la experiencia discontinua, y los sólidos arrastrados no retornan al lecho. Calcúlese el tiempo medio de residencia de los **sólidos** A y B en el lecho fluidizado wn flujo **con**tinuo.

12-27. Resuelvase el ejemplo 12-3 con la siguiente modificación: La **cinética** de la reacción esta controlada por la difusión a través de las cenizas, con $\tau(R = 100\ \mu) = 10$ minutos.

12-28. Resuélvase el ejemplo 12-4 con la siguiente modificación: La **cinética** de la reacción esta controladapor la **difusión** a través de las cenizas, con $\tau(R = 100\ \mu) = 10$ minutos.

12-29. Se ha de construir una planta piloto para investigar **la** técnica de lecho **fluidizado** como medio para **tostar** blenda. El reactor ha de tener un **diámetro** interno de 10 cm y una tubería de descarga situada a 18 cm del fondo. Le alimentación al **reacto**· experimental ha de ser de **35,5 g/min** y estar8 constituida por un 40 % de partículas de 10 μ de radio y un 60 % de partículas de 40 μ de radio. Para la velocidad óptima del gas a través del lecho, a partir de los datos encontrados en la bibliografía pueden estimarse las características siguientes del lecho:

A partir de **los** datos de elutriación: $\kappa(10\ \mu) = 0{,}4/\text{min}$,
$\kappa(40\ \mu) = 0{,}01/\text{min}$.

A partir de los datos de la porosidad del lecho: $W = 1100$ g.

Para la temperatura seleccionada y el mineral a tratar, $\tau(10\ \mu) = 2{,}5$ min, $\tau(40\ \mu) = 10$ min.

a) Calcúlese la **conversión** del **SZn** que **podrá** lograrse en este reactor.

b) Se admite como un posible medio de aumentar la **conversión** del sulfuro instalar un **ciclón** para separar y retornar al reactor los **sólidos** arrastrados por el gas de **fluidización.** Dedúzcase el efecto de esta **modificación** sobre la conversión.

12-30. Se ha de construir un reactor de tamaño industrial (diámetro del lecho = 1 m, altura del lecho = 2 m) para tratar una alimentación de 15 **kg/min** del mineral del problema anterior. Suponiendo que no varían la densidad del lecho ni la velocidad del gas, determínese la conversión de sulfuro a óxido, que se obtendrá.

12.31. Considérese el siguiente proceso para convertir fibras residuales en un producto útil. Las fibras y el fluido entran continuamente como alimentación a un reactor de flujo en mezcla completa en el que reaccionan de acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar, siendo la etapa controlante la de reacción. Dedúzcase la expresión de diseño para esta operación en función de los parámetros adecuados prescindiendo de la elutriación.

1232. A **través** de un reactor de mezcla completa se desplazan sólidos y gases, reaccionan instantáneamente, y la relación de alimentación es tal que la conversión de los sólidos a la salida del reactor es $\bar{X}_B$.

a) Dedúzcase una expresión que relacione $\bar{X}_B$ con el coeficiente cinético de la reacción dado por la **ec.** (12-73).

b) Constrúyase la curva de **distribución** de la conversión de las **partículas** del **sólido** e **indíquense** sus principales características.

c) Calcúlese la fracción de partículas que alcanzan la **conversión** completa, si la **conversión** media de los **sólidos** es $\bar{X}_B = 0{,}99$.

12-33. En una atmósfera gaseosa de **composición** C_{A0} se convierten las **partículas** de B para dar un producto sólido de acuerdo con la reacción siguiente:

$$A(\text{gas}) + B(\text{sólido}) \rightarrow R(\text{gas}) + S(\text{sólido})$$

La reacción transcurre según el modelo de núcleo sin reaccionar siendo la etapa controlante la de reacción y en 1 hora se alcanza la conversión completa de las partículas.

Ha de diseñarse un lecho fluidizado para tratar 1 t/h de sólidos y ha de alcanzarse una conversión del 90 % empleando la cantidad estequiometrica de A, que entra con la concentración C_{A0}. Calcúlese el peso de sólidos en el reactor si se supone mezcla completa para el gas. Téngase en cuenta que la concentración del gas en el reactor no es C_{A0}.

12-34. Repítase el problema 12-33 si se supone que el gas pasa a través del reactor en flujo en pistón.

12-35. Repítase el problema 12-33 si la cantidad de gas que entra como alimentación al reactor es doble de la estequiometrica, manteniendose la concentración de entrada en el valor de C_{A0}.

12-36. Repítase el problema 12-33 si la cantidad de gas que entra como alimentación al reactor es doble de la estequiometrica, manteniendose la concentración de entrada en el valor de C_{A0}, y se supone que el gas pasa a través del reactor en flujo en pistón.

13

Reacciones fluido-fluido

Las reacciones heterogéneas fluido-fluido se realizan por alguna de las tres razones siguientes :

Primera: el producto de la reacción de los reactantes inmiscibles puede ser una sustancia que nos interese; estas reacciones son muy numerosas y se presentan prácticamente en todos los campos de la industria química en los que se efectúan síntesis orgánicas. Como ejemplo de reacciones líquido-líquido tenemos la nitración de sustancias orgánicas con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico, para dar productos tales como la nitroglicerina. La cloración del benceno líquido y otros hidrocarburos con cloro gaseoso es un ejemplo de reacciones gas-líquido. En el campo de la química inorgánica tenemos la fabricación de amida sódica (sólido) a partir de amoniaco gaseoso y sodio líquido, de acuerdo con la reacción:

$$NH_3(g) + Na(l) \xrightarrow{250°C} NaNH_2(s) + \tfrac{1}{2}H_2$$

Segunda: las reacciones fluido-fluido pueden efectuarse también para facilitar la separación de un componente contenido en un fluido. Por ejemplo, la absorción de una sustancia gaseosa por el agua puede acelerarse añadiendo al agua una sustancia adecuada que reaccione con el soluto absorbiéndolo. En la Tabla 13-1 se indican los reactivos empleados para varios solutos gaseosos.

La tercera razón del empleo de sistemas fluido-fluido es la de obtener una distribución más favorable del producto en reacciones múltiples en fase homogénea de la que podría obtenerse utilizando una sola fase; al final de este capítulo se estudia brevemente esta cuestión. Volvamos ahora a las dos primeras razones, que están relacionadas con las reacciones de sustancias que se encuentran inicialmente en fases diferentes.

Los factores indicados a continuación determinarán el método de diseño empleado en los sistemas fluido-fluido.

TABLA 13-1. Sistemas de absorción con reacción química*

Gas soluto	Reactivo
coa	Carbonatos
CO_2	Hidróxidos
coa	Etanolaminas
c o	Complejos cuprosos con aminas
c o	Cloruro cupro amónico
SO_2	$Ca(OH)_2$
SO_2	Ozono-H_2O
SO_2	$HCrO_4$
SO_2	KOH
Cl_2	H_2O
Cl_2	$FeCl_2$
H_2S	Etanolaminas
H_2S	$Fe(OH)_3$
SO_3	H_2SO_4
C_2H_4	KOH
C_2H_4	Fosfatos trialquílicos
Olefinas	Complejos cupro amónicos
NO	$FeSO_4$
NO	$Ca(OH)_2$
NO	H_2SO_4
NO_2	H_2O

* Adaptado de Teller (1960).

La expresión de la velocidad global. Como las sustancias que se encuentran en las dos fases han de ponerse en contacto antes de que puedan reaccionar, en la expresión global de la velocidad de reacción ha de tenerse en cuenta la velocidad de transporte de materia y la velocidad de la reacción química.

La solubilidad de equilibrio. La solubilidad de los componentes reactantes limitará su desplazamiento de una fase a otra. Este factor influirá en la forma de la ecuación cinética, ya que determinará si la reacción tiene lugar en una fase o en ambas.

El método de contacto. En los sistemas gas-líquido predominan los esquemas de contacto semicontinuos y en contracorriente; en los sistemas líquido-líquido se emplea el flujo en mezcla completa (mezclador-sedimentador) y el contacto discontinuo, además de los de corriente directa y contracorriente.

Pueden imaginarse muchas combinaciones posibles de velocidad, equilibrio y métodos de contacto; sin embargo, solamente son importantes algunas, en el sentido de que se emplean mucho a escala técnica. Nosotros estudiaremos únicamente estos casos.

LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD

Por comodidad llamaremos a las dos fases, fase líquida y fase gaseosa: sea A el reactante en fase gaseosa y B el reactante en fase líquida. Si nuestro sistema estuviese formado por dos líquidos, en vez de por un gas y un líquido, consideraríamos simplemente a la fase gaseosa de este supuesto como la segunda fase líquida, y haríamos los cambios apropiados en la terminología.

Por otra parte, suponemos que el reactante A gaseoso es soluble en el líquido pero que el reactante B no es soluble en el gas. Por consiguiente, antes de que A pueda reaccionar ha de penetrar y moverse dentro de la fase líquida, y la reacción se efectuará solamente en esta fase.

Ahora bien, la expresión global de la velocidad ha de tener en cuenta la resistencia al transporte de materia (para poner en contacto los reactantes entre sí) y la resistencia de la etapa de reacción química. Como el valor relativo de estas dos resistencias puede variar ampliamente tendremos una inmensa gama de posibilidades, y como cada caso requiere un análisis particular, nuestro primer problema consiste en identificar estos regímenes cinéticos y seleccionar aquél que se ajuste a la situación física considerada.

Regimenes cinéticos para el transporte de materia y para la reacción

De acuerdo con la teoría de la doble capa de Lewis y Whitman (1924), en la Fig. 13-1 se representan los distintos casos que pueden presentarse cuando el valor relativo de las velocidades de transporte de materia y de reacción química varían de un extremo al otro. Empezaremos por la etapa de reacción infinitamente rápida.

Caso A. Reacción instantánea con respecto al transporte de material. Como un elemento del líquido puede contener A o B, pero no ambos componentes, la. reacción se efectuará en un plano situado entre el líquido que contiene A y el líquido que contiene B. Por otra parte, como los reactantes han de difundirse hasta alcanzar este plano de reacción, las velocidades de difusión de A y B determinarán la velocidad global, de tal manera que al variar p_A o C_B este plano se desplazará en un sentido o en el contrario.

Caso B. Reacción instantánea; C_B alta. En este caso especial el plano de reacción se desplaza hasta la interfase gas-líquido; por consiguiente, la velocidad global estará controlada por la difusión de A a través de la película gaseosa. Un aumento de C_B por encima del valor mínimo necesario para que el plano de reacción sea el de la interfase no influir8 sobre la velocidad global.

Caso C. Reacción rápida; cinética de segundo orden. El plano de reacción correspondiente al caso A se convierte ahora en una zona de reacción en la que están presentes A y B. Sin embargo, la reacción es lo suficientemente rápida para que esta zona de reacción permanezca totalmente dentro de la película líquida.

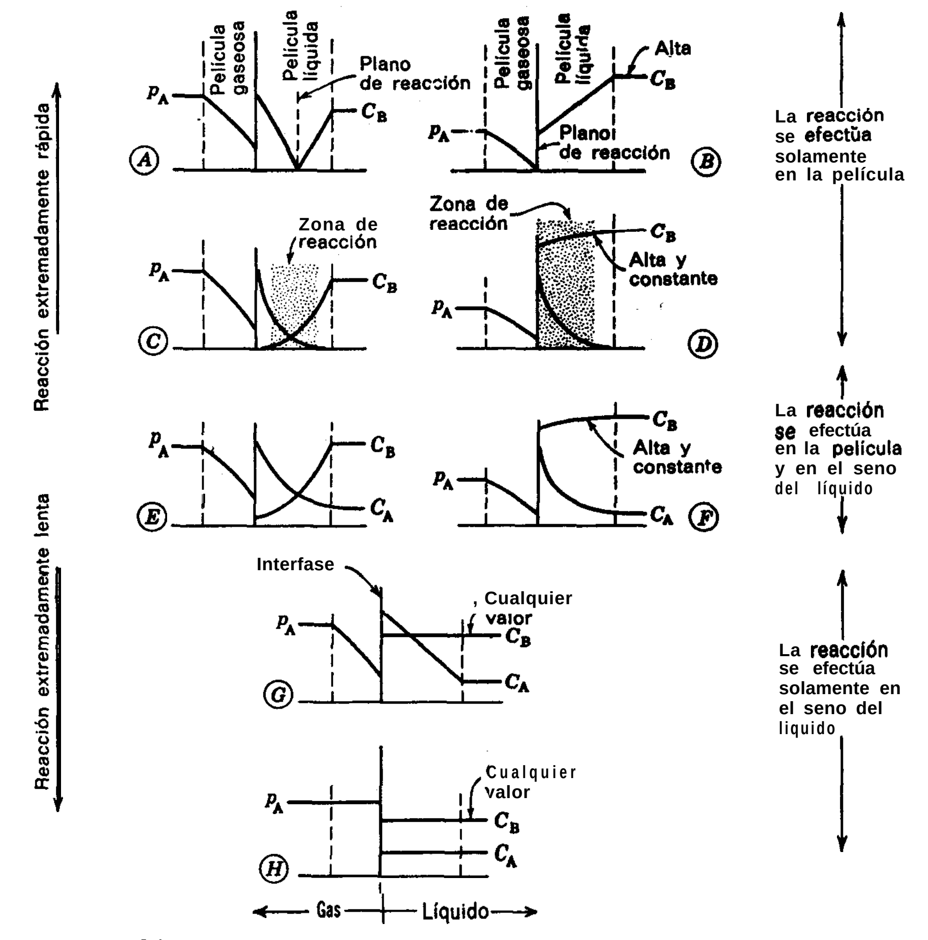


Fig. 13-1. Comportamiento de la interfase para la reacción en fase liquida
A (gas) + bB (liquido) → producto (liquido)
correspondiente a todo el intervalo de relaciones entre la velocidad de reacción y la velocidad de transporte de materia.

Por lo tanto, A no alcanza el seno del liquido para reaccionar en la masa global del mismo.

Caso D. Reaccidn rcipida; C_B alta y por lo tanto la cinética es de pseudo primer orden. Para este caso especial, en el que C_B no desciende apreciablemente dentro de la película, ***podemos*** suponer que permanece constante en toda la película y la cinética de reacción de segundo orden (caso C) se simplifica para dar la expresión cinética de primer orden, que resulta más fácil de resolver.

Casos E y F. Velocidad intermedia con respecto al transporte de materia. En estos casos la reacción es lo suficientemente lenta para que parte de A se difunda a través de la película hasta el seno del fluido. En consecuencia, A reacciona tanto dentro de la película como en el seno del fluido.

Caso G. Reaccidn lenta con respecto al transporte de materia. Este caso resulta curioso debido a que toda la reacción se efectúa en el seno del líquido; sin embargo, la película líquida todavía presenta una resistencia al transporte de A hacia el seno del líquido.

Caso H. Reaccidn infinitamente lenta. En este caso la resistencia al transporte de materia es despreciable, son uniformes las composiciones de A y B en el líquido, y la velocidad viene determinada solamente por la cinética química.

Vamos a deducir las ecuaciones de velocidad para algunos de estos casos.

Ecuación de velocidad para reacciones instantáneas; casos A y B

Consideremos una reacción infinitamente rápida de cualquier orden:

$$\text{A(en fase gaseosa)} + bB\text{(en fase líquida)} \rightarrow \text{productos} \tag{13-1}$$

Si C_B no es demasiado alta tenemos el caso representado en la Fig. 13-2. En el estado estacionario el caudal de B hacia el plano de reacción será b veces mayor que el caudal de A hacia ese plano, *por* consiguiente. la velocidad de desapari-

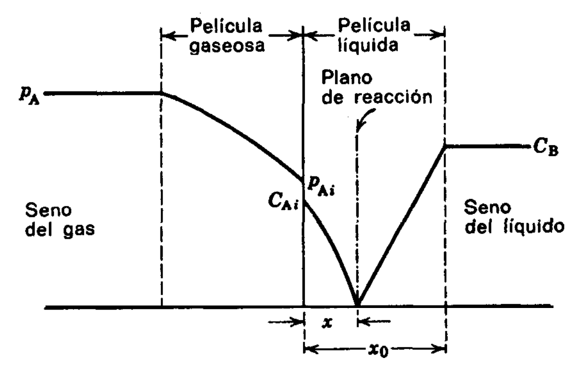


Fig. 13-2. Representación de las concentraciones de los reactantes. de acuerdo con la teoría de la doble capa para una reacción infinitamente rápida irreversible de cualquier orden, A + bB → productos.

ción de A y B vendrá dada por

$$-r_A'' = -\frac{r_B''}{b} = \underset{\substack{\text{A en la película}\\ \text{gaseosa}}}{k_{Ag}(p_A - p_{Ai})} = \underset{\substack{\text{A en la película}\\ \text{liquida}}}{k_{Al}(C_{Ai} - 0)\frac{x_0}{x}} = \underset{\substack{\text{B en la película}\\ \text{líquida}}}{\frac{k_{Bl}}{b}(C_B - 0)\frac{x_0}{x_0 - x}} \tag{13-2}$$

donde k_{Ag}, y k_{Al}, k_{Bl} son los coeficientes de transporte de materia en las fases gaseosa y líquida. Los coeficientes del lado del líquido son los coeficientes de transporte de materia sin reacción química, y por lo tanto están basados en el flujo a través de toda la película de espesor x_0.

La relación entre p_A y C_A en la interfase viene dada por el coeficiente de distribución, que se denomina coeficiente de la ley de Henry para sistemas gas-liquido, es decir:

$$p_{Ai} = H_A C_{Ai} \tag{13-3}$$

Por otra parte, como el desplazamiento de una sustancia dentro de una película laminar se supone que se efectúa solamente por difusión, los coeficientes de A y B están relacionados por*

$$\frac{k_{Al}}{k_{Bl}} = \frac{\mathscr{D}_{Al}/x_0}{\mathscr{D}_{Bl}/x_0} = \frac{\mathscr{D}_{Al}}{\mathscr{D}_{Bl}} \tag{13-4}$$

Eliminando en las ecs. (13-2), (13-3) y (13-4) los valores desconocidos de x, x_0, p_{Ai} y C_{Ai}, tenemos:

$$-r_A'' = -\frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt} = \frac{\dfrac{\mathscr{D}_{Bl}}{\mathscr{D}_{Al}}\dfrac{C_B}{b} + \dfrac{p_A}{H_A}}{\dfrac{1}{H_A k_{Ag}} + \dfrac{1}{k_{Al}}} \tag{13-6}$$

* Se han empleado también otros modelos diferentes del de la doble capa. En estos modelos '[Higbie (1935), Danckwerts (1950, 1955)] se considera que el liquido de la interfase se esta sustituyendo continuamente por fluido nuevo procedente del seno del líquido, siendo este el medio de transporte de materia. Por consiguiente, todas estas teorías de renovación de superficie en estado no estacionario predicen:

$$\frac{k_{Al}}{k_{Bl}} = \sqrt{\frac{\mathscr{D}_{Al}}{\mathscr{D}_{Bl}}} \tag{13-5}$$

que es distinta de la ec. (13-4), anterior, de la teoría de la doble capa.

Con excepción de esta diferencia, estos modelos completamente distintos desde el punto de vista físico, conducen practicamente a les mismos resultados para el comportamiento en estado estacionario. Debido a esto y dado que la teoría de la doble capa es mas fácil de desarrollar y utilizar que las otras teorías, emplearemos exclusivamente esta teoría.

Caso especial en que la resistencia de la fase gaseosa sea despreciable. En este caso $k_{Ag} = \infty$ y $p_A = p_{Ai}$, con lo que la **ec. (13-6)** se reduce a:

$$-r''_A = k_{Al}C_{Ai}\left(1 + \frac{\mathscr{D}_{Bl}C_B}{b\mathscr{D}_{Al}C_{Ai}}\right) \tag{13-7}$$

Comparando esta ecuación con la expresión de la velocidad **máxima** de transporte de materia, es decir:

$$-r''_A = k_{Al}C_{Ai} \tag{13-8}$$

encontramos que el termino entre paréntesis representa el incremento de la velocidad de absorción de A debido a la adición del reactante B al líquido. Por consiguiente, si definimos de forma general

$$E = \begin{pmatrix}\textbf{factor de}\\ \textbf{crecimiento}\end{pmatrix} = \left(\frac{\text{velocidad con \textbf{reacción}}}{\text{velocidad de transporte de materia}}\right) \tag{13-9}$$

entonces, para el caso de una reacción infinitamente rápida'sin resistencia en la fase gaseosa:

$$-r''_A = k_{Al}C_{Ai}E \qquad \text{siendo } E = 1 + \frac{\mathscr{D}_{Bl}C_B}{b\mathscr{D}_{Al}C_{Ai}} \tag{1340}$$

Las ecs. (13-6) y (13-10) corresponden al caso A de la Fig. 13-1 y pueden emplearse directamente en el **diseño** cuando se conocen los valores de $\mathscr{D}_{Bl}/\mathscr{D}_{Al}$, k_{Ag}, k_{Al} Y H_A.

Caso especial **en** que C_B **sea** alta. Volviendo al caso general representado en la Fig. 13-2, si se eleva la **concentración** de B, o **más** concretamente si

$$k_{Ag}p_A \leqslant \frac{k_{Bl}}{b} C_B \tag{13-11}$$

esta **condición** combinada con la **ec. (13-2),** implica que la zona de reacción se desplace hacia la interfase y permanezca en ella. Cuando sucede esto, la resistencia de la fase gaseosa es la controlante y la velocidad global no está afectada por cualquier aumento posterior de la concentración de B. Por otra parte, la **ec. (13-6)** se simplifica para dar:

$$-r''_A = -\frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt} = k_{Ag}p_A \qquad (13\text{-}12)$$

Para determinar cuál de las dos formas de la ecuación de velocidad, la ec. (13-6) o la ec. (13-12), ha de utilizarse en cada caso específico, es necesario conocer las concentraciones de los reactantes y las propiedades físicas de los fluidos considerados. Sin embargo, podemos hacer una estimación aproximada del orden de magnitud del modo siguiente: Para el transporte de materia de un componente a través de un líquido:

$$\mathscr{D}_l \approx 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{seg} \qquad \text{y} \qquad x_0 \approx 10^{-2}\ \text{cm}$$

resultando

$$k_l = \frac{\mathscr{D}_l}{x_0} \approx 10^{-3}\ \text{cm/seg} \qquad (13\text{-}13)$$

Y a través de un gas:

$$\mathscr{D}_g \approx 0.1\ \text{cm}^2/\text{seg} \qquad \text{y} \qquad x_0 \approx 10^{-2}\ \text{cm}$$

entonces para el potencial del proceso en unidades de concentración:

$$k'_g = k_gRT = \frac{\mathscr{D}_g}{x_0} \approx 10\ \text{cm/seg} \qquad (13\text{-}14)$$

Sustituyendo estos valores en la ec. (13-11) se observa que cuando

$$\frac{p_A}{RT} = C_{Ag} < \frac{10^{-4}C_{Bl}}{b} \qquad (13\text{-}15)$$

puede emplearse la forma sencilla de la expresión de velocidad, ec. (13-12). Hemos de tener presente que la ec. (13-15) permite estimar solamente el orden de magnitud.

Obsérvese que el coeficiente cinético de reacción no aparece en la ec. (13-6) ni en la ec. (13-12) lo que pone de manifiesto que la velocidad está completamente controlada por el transporte de materia. Obsérvese también, incluso cuando la resistencia de la película líquida sea la controlante, que si C_B es lo suficientemente alta la resistencia controlante pasa a ser siempre la de la fase gaseosa.

En los ejemplos 13-1 a 13-4, págs. 473 a 478. se insiste sobre la aplicación de estas expresiones de velocidad.

Ecuaciones de la velocidad para reacción rápida; casos C y D

Para el caso C con reacción de segundo orden entre A y B

$$-r_{A,l} = -\frac{1}{V_l}\frac{dN_A}{dt} = kC_AC_B \tag{13-16}$$

podemos escribir para las películas gaseosa y líquida:

$$-r''_A = k_{Ag}(p_A - p_{Ai}) = k_{Al}C_{Ai}E \tag{13-17}$$

Eliminando C_{Ai} y p_{Ai} por medio de la ec. (13-3), obtenemos para el caso C

$$-r''_A = \frac{1}{\underbrace{\frac{1}{k_{Ag}}}_{\text{película gaseosa}} + \underbrace{\frac{H_A}{k_{Al}E}}_{\text{película líquida}}}p_A \tag{13-18}$$

donde el factor de crecimiento E es una función compleja de k_l, k, b y C_B/C_{Ai}. No se ha encontrado todavía una expresión analítica precisa para E, aunque van Krevelens y Hoftyzer (1948) encontraron una solución aproximada ($\pm$ 10 %).

Para el caso especial en que C_B sea suficientemente alta para que pueda considerarse constante, la reacción en el líquido se hace de pseudo primer orden, o sea:

$$-r_A = kC_AC_B = (kC_B)C_A = k_1C_A$$

en cuyo caso el factor de crecimiento es una expresión sencilla que viene dada por:

$$E = \frac{\sqrt{\mathscr{D}_{Al}kC_B}}{k_{Al}} = \frac{\sqrt{\mathscr{D}_{Al}k_1}}{k_{Al}} \tag{13-19}$$

Eliminando las concentraciones intermedias en la ec. (13-17) por medio de la ec. (13-3), encontramos que la velocidad para el caso D es:

$$-r''_A = \frac{1}{\underbrace{\frac{1}{k_{Ag}}}_{\text{película gaseosa}} + \underbrace{\frac{H_A}{\sqrt{\mathscr{D}_{Al}kC_B}}}_{\text{película líquida}}}p_A \tag{13-20}$$

Obsérvese que no aparece en esta expresión el espesor de la película puesto que el reactante A no alcanza el seno del líquido y se utiliza la película global.

Velocidades intermedias; casos E y F

Estos casos representan el comportamiento general en que la **reacción** se efectúa tanto en la película como en el seno del líquido. Hatta (1929) fue el primero que estudio este problema; sin embargo, no se dispone todavía de expresiones generales de la velocidad para este régimen, y aún para los casos especiales, las ecuaciones resultantes son bastante complicadas. Se encuentran deducciones y consideraciones sobre este caso en obras dedicadas especialmente a este tema, **tales** como **Astarita (1967),** Danckwerts **(1970),** y Kramers y Westerterp (1964).

Para nuestro objetivo es suficiente saber que la velocidad depende tanto de la superficie de interfase como del volumen del líquido. Por consiguiente, la relación :

$$a_i = \frac{S}{V_e} = \frac{\text{superficie de interfase}}{\text{volumen del líquido}} \qquad (13\text{-}21)$$

será un parámetro de este régimen.

Ecuación de velocidad para reacción lenta; caso G

En este caso las dos películas y el seno del líquido actúan como resistencias en serie; por consiguiente, podemos escribir para estas etapas

$$-\frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt} = k_{Ag}(p_A - p_{Ai}) = k_{Al}(C_{Ai} - C_A) \qquad (13\text{-}22)$$

Y

$$-\frac{1}{V_l}\frac{dN_A}{dt} = kC_AC_B \qquad (13\text{-}23)$$

Efectuando operaciones y eliminando las concentraciones intermedias por medio de la **ec. (13-3),** resulta:

$$-\frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\dfrac{1}{k_{Ag}} + \dfrac{H_A}{k_{Al}} + \dfrac{H_A a_i}{kC_B}}\, p_A$$

o bien

$$-\frac{1}{V_l}\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\dfrac{1}{k_{Ag}a_i} + \dfrac{H_A}{k_{Al}a_i} + \dfrac{H_A}{kC_B}}\, p_A \qquad (13\text{-}24)$$

película gaseosa **película líquida** conjunto **del líquido**

Obsérvese que en estas expresiones figura la relación entre la superficie y el volumen.

Ecuación de velocidad para reacción infinitamente lenta; caso H

En este caso las concentraciones de A y B en el líquido son uniformes, y la velocidad viene dada directamente por:

$$-r_{A,l} = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = kC_A C_B \qquad (13\text{-}16)$$

Obsérvese que la velocidad viene expresada en función de la unidad de volumen del líquido, que la película no ofrece resistencia, y por consiguiente el área de interfase no interviene en la **expresión** de la velocidad.

PARAMETRO DE CONVERSIÓN EN LA PELÍCULA, M

Para decidir si una reacción es rápida o lenta nos fijamos en la unidad de la superficie de interfase gas-líquido, suponemos que la resistencia de la fase gaseosa es despreciable, y definimos un parámetro de conversión en la película:

$$M = \frac{\text{máxima conversión posible en la película}}{\text{máximo transporte por difusión a través de la película}}$$

$$= \frac{kC_{Ai}C_B x_0}{\dfrac{\mathscr{D}_{Al}}{x_0}\cdot C_{Ai}} = \frac{kC_B\mathscr{D}_{Al}}{k_{Al}^2} \qquad (13\text{-}25)$$

Si $M \gg 1$ la reacción se efectúa íntegramente en la película, y el área de la superficie es el factor controlante de la velocidad. Por el contrario, si $M \ll 1$ no se efectúa la reacción en la película, y el volumen global del líquido es el factor controlante de la velocidad. De manera más precisa, se ha encontrado que:

1. Si $M > 4$ la reacción se efectúa en la película, y tenemos los casos *A, B, C, D.*
2. Si $0{,}0004 < M < 4$ tenemos los casos intermedios *E, F, G.*
3. Si $M < 0{,}0004$ tenemos la reacción infinitamente lenta del caso *H.*

Cuando M es grande hemos de elegir un dispositivo de contacto que desarrolle o cree un área de interfase grande; la energía de agitación suele constituir un factor importante en estos esquemas de contacto. Por el contrario, si M es muy pequeño lo único que se necesita es un gran volumen de líquido; en cuyo caso no tiene objeto la agitación para crear áreas de interfase grandes.

TABLA 13-2. Características de los dispositivos de los contactores para gas-líquido; según Kramers y Westerterp (1964)

Tipo de contactor	Superficie interfacial / Volumen del líquido	Superficie interfacial / Volumen del reactor	Volumen de la fracción del líquido	Volumen del líquido / Volumen de la película
Columna de lluvia	~1200 m^2/m^3	~60 m^2/m^3	~0.05	2-10
Columna de relleno	1200	100	0.08	10-100
Columna de platos	1000	150	0.15	40-100
Contactor de borboteo con agitación	200	200	0.9	150-800
Contactor de borboteo	20	20	0.98	4000-10000

En la Tabla 13-2 se dan los datos característicos para distintos dispositivos de contacto, a partir de los cuales vemos que las columnas de lluvia o de platos han de ser dispositivos eficaces para sistemas con reacciones rápidas (M grande), mientras que las columnas de borboteo han de ser mas eficaces para reacciones lentas (M pequeño).

Indicaciones para determinar el régimen cinético a partir de los datos de solubilidad

Para las reacciones que se efectúan en la película, el coeficiente de distribución, H, entre las fases puede sugerirnos si la resistencia en la fase gaseosa es importante. Para ello escribimos la expresión del transporte de materia de A a través de las películas gaseosa y líquida:

$$-\frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\underbrace{\frac{1}{k_{Ag}}}_{\text{película gaseosa}} + \underbrace{\frac{H_A}{k_{Al}}}_{\text{película líquida}}}\Delta p_A \qquad (13\text{-}26)$$

Ahora bien, para gases poco solubles H_A es grande; por consiguiente, si se mantienen los demás factores invariables la ecuación anterior indica que la resistencia de la película líquida es grande. Se cumple la condición inversa para gases muy solubles. Por consiguiente, vemos que :

La resistencia de la película gaseosa es la controlante cuando los gases son muy solubles.

La resistencia de la película líquida es la controlante cuando los gases son poco solubles.

Como un gas muy soluble es fácil de absorber y encuentra su principal resistencia en la fase gaseosa, no será necesario añadir un reactante B a la fase líquida para favorecer la absorción. Por el contrario, un gas poco soluble es difícil de absorber y encuentra su principal resistencia en la fase líquida; por consiguiente, este sistema estará muy favorecido por una reacción en la fase líquida.

En consecuencia, llegamos a la conclusión de que cuando una reacción favorece significativamente la absorción de un gas, el gas es poco soluble y la resistencia controlante es la de la fase líquida.

Indicaciones para determinar el régimen cinético a partir de jatos experimentales

Necesitamos disponer de un dispositivo experimental lo suficientemente flexible que permita modificar las variables independientemente y de modo conocido, y en el que se puedan medir las variaciones de la velocidad como consecuencia de estas modificaciones. Vamos a indicar como puede utilizarse esta información para establecer los regímenes cinéticos, empleando el contactor ideal de la Fig. 13-3 que denominaremos doble reactor de mezcla completa.

Las características peculiares de este dispositivo son:

Flujo en mezcla completa del gas y del líquido. y en consecuencia la composición es uniforme en el seno de cada fase.

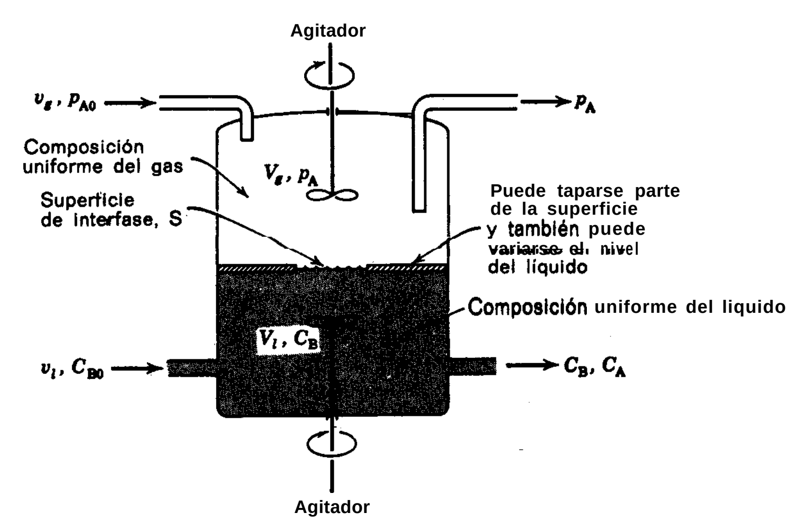


Fig 13-3. Dispositivo contactor experimental idealizado (doble reactor de mezcla completa) para el estudio cinético de los sistemas fluido-fluido.

La velocidad de agitación en cada fase puede modificarse independientemente.

La relación entre la superficie y el volumen puede variarse modificando el área de contacto de la interfase.

La concentración de los reactantes puede aumentarse o disminuirse modificando el caudal o la composición de la alimentación.

Como el flujo de las fases es en mezcla completa, la velocidad de absorción y de reacción pueden determinarse directamente por medio de balances de materia. Por ejemplo, tomando como base la unidad de volumen del liquido, para el componente B tenemos:

$$-r_{B,l} = -\frac{1}{V_l}\frac{dN_B}{dt} = \frac{C_{B0}X_B}{\tau_l} = \frac{v_l(C_{B0} - C_B)}{V_l} \tag{13-27}$$

o para A

$$-r_{A,l} = -\frac{1}{V_l}\frac{dN_A}{dt} = -\frac{r_{B,l}}{b} = \frac{v_{\text{inertes}}\pi}{RTV_l}\left[\left(\frac{p_A}{p_{\text{inertes}}}\right)_{\text{entrada}} - \left(\frac{p_A}{p_{\text{inertes}}}\right)_{\text{salida}}\right] \tag{13-28}$$

Análogamente, tomando como base la unidad de superficie, para el componente B tenemos :

$$-r''_B = -\frac{1}{S}\frac{dN_B}{dt} = -r_{B,l}\frac{V_l}{S} = \frac{v_l(C_{B0} - C_B)}{S} \tag{13-29}$$

y para A

$$-r''_A = -\frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt} = -\frac{r''_B}{b} = \frac{v_{\text{inertes}}\pi}{RTS}\left[\left(\frac{p_A}{p_{\text{inertes}}}\right)_{\text{entrada}} - \left(\frac{p_A}{p_{\text{inertes}}}\right)_{\text{salida}}\right] \tag{13-30}$$

Vamos a indicar la planificación e interpretación de las experiencias empleando este dispositivo. Consideremos las siguientes modificaciones en las variables del sistema.

Aumento de la agitacidn en la fase gaseosa. Si aumentan las velocidades de absorción y reacción, la resistencia de la fase gaseosa es significativa; si no aumentan, la resistencia de la fase gaseosa puede despreciarse.

Modificación de S, V_l, o ambas:

a) Si dN_A/dt ***es*** independiente de V_l pero es proporcional a S, entonces $M > 4$, y tenemos los casos ***A, B, C, o D.***

b) Si tanto S como V_l influyen sobre dN_A/dt entonces $0{,}0004 < M < 4$, y tenemos los casos ***E, F, o G.***

c) Si dN_A/dt ***es*** proporcional a V_l pero es independiente de S, entonces $M < 0.0004$, y tenemos el caso ***H.***

Una vez que conocemos con cual de los tres regímenes nos encontramos, hemos de tratar de identificar el caso particular considerado variando de modo conveniente los factores físicos. Los problemas 13-7 a 13-11 del final de este capítulo corresponden a este tipo de análisis.

Estos métodos pueden extenderse a otros casos para deducir las ecuaciones de velocidad y determinar los regímenes controlantes de esta velocidad, como indicamos a continuación para algunos sistemas.

Cinética de reacción con sólidos en suspensión

En este caso el gas que contiene el reactante A pasa en forma de burbujas a través del líquido B que contiene en suspensión un catalizador sólido, y el reactante A ha de alcanzar la superficie del catalizador antes de que pueda reaccionar con B. Para estos sistemas se supone que actúan en serie las siguientes resistencias, véase Fig. 13-4:

Etapa 1. El reactante A ha de atravesar la película gaseosa para alcanzar la interfase gas-líquido.

Etapa 2. A ha de atravesar la película líquida para alcanzar el seno del líquido.

Etapa 3. A ha de atravesar la película líquida que rodea la partícula catalítica para alcanzar la superficie del catalizador.

Etapa 4. A reacciona en la superficie de la partícula del catalizador con el componente B del líquido.

Supongamos que B se encuentra en exceso para que la reacción pueda considerarse de primer orden con respecto a A, con coeficiente cinético k_1. Definamos también:

$$a_i = \frac{\text{superficie de interfase}}{\text{volumen del líquido}}$$

Y

$$a_s = \frac{\text{superficie del catalizador en suspensión}}{\text{volumen del líquido}}$$

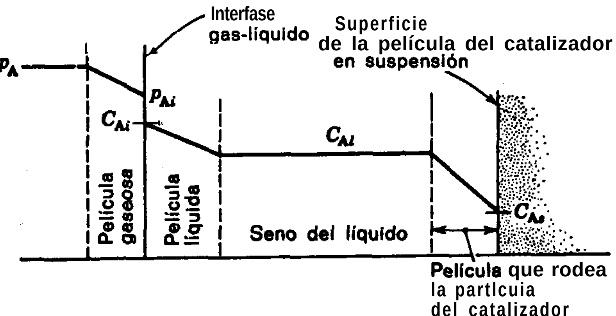


Fig. 13-4. Resistencias que ha de vencer el reactante gaseoso para alcanzar la superficie del catalizador en un reactor que contiene un catalizador sólido en suspensión.

Entonces,' la velocidad de estas etapas individuales viene dada por:

$$-r_{A,l} = -\frac{1}{V_l}\frac{dN_A}{dt} = k_{Ag}a_i(p_A - p_{Ai}) = k_{Al}a_i(C_{Ai} - C_{Al})$$
$$= k'_{Al}a_s(C_{Al} - C_{As}) = k_1 a_s C_{As} \tag{13-31}$$

y haciendo operaciones resulta :

$$-r_{A,l} = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}a_i} + \frac{H_A}{k_{Al}a_i} + \frac{H_A}{k'_{Al}a_s} + \frac{H_A}{k_1 a_s}} p_A \tag{13-32}$$

interfase gas-líquido — superficie del catalizador

Es importante saber si la resistencia principal se encuentra en la interfase gas-líquido o en la superficie de las partículas; se determina fácilmente modificando por separado el área de interfase gas-líquido y la cantidad de catalizador en suspensión en el líquido.

Para la correlación de datos en los estudios cinéticos de este sistema suele resultar útil poner la ec. (13-32) en la forma:

$$\frac{p_A}{-r_{A,l}} = \left(\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}}\right)\frac{1}{a_i} + \left(\frac{H_A}{k'_{Al}} + \frac{H_A}{k_1}\right)\frac{1}{a_s} = C_1\frac{1}{a_i} + C_2\frac{1}{a_s} \tag{13-33}$$

La hidrogenación de compuestos orgánicos constituye una aplicación característica de los reactores con suspensiones. Como siempre se utiliza hidrógeno puro, en estas operaciones no existe resistencia en la fase gaseosa.

Fermentaciones aerobias

En este caso el oxígeno de la fase gaseosa ha de alcanzar la superficie de las células en crecimiento que se encuentran en el líquido. Con respecto a la forma de la ecuación de velocidad este caso es muy semejante al de un reactor con suspensión, y en la Fig. 13-5 se indican las concentraciones y resistencias a considerar.

En estas fermentaciones el problema fundamental es asegurar un suministro adecuado de oxígeno para la respiración celular, lo que exige mantener la concentración de oxígeno en el líquido por encima de un nivel crítico mínimo; para lograr este objetivo se necesitan grandes áreas de interfase gas-líquido. Generalmente se encuentra también que la resistencia controlante es la de la película líquida.

Observaciones sobre las velòcidades

Se considera normalmente que la interfase es una capa **estática** (teoría de la doble capa) o que es una **superficie** que continuamente se está renovando de acuerdo con algún mecanismo de tipo turbulento (teorías de renovación de la superficie). Sin embargo, estudios recientes han demostrado que la presencia de impurezas en el líquido pueden modificar sustancialmente el comportamiento de la interfase. Las impurezas se concentran en la interfase y la transforman en una región muy activa con flujo laminar y rápido, debido a la acción compleja de fuerzas de tensión superficial; este efecto se denomina efecto Marangoni. Frecuentemente cantidades de impurezas muy pequeñas pueden desencadenar esta acción, **haciando** que disminuya el coeficiente de transporte de materia.

El efecto Marangoni y el hecho de que suelan desconocerse los valores de los parámetros del sistema (k_l, $k_„$ k, H_A, etc.) nos llevan a la conclusión de que, en muchos casos, lo máximo que podemos esperar es determinar el régimen cinético correcto (casos *A* a *H)* y después utilizar la ecuación más sencilla de este régimen. En general, esto nos permite hacer un escalado adecuado y seleccionar el dispositivo de contacto más favorable.

Cuando la reacción se efectúa para acelerar la absorción de un gas poco soluble (los gases muy solubles no necesitan reacción) lo que nos interesa es un líquido reactante que conduzca a velocidades de reacción elevadas; en estos casos la reacción suele efectuarse en la región de interfase. Por consiguiente, se aplicarán los casos A, *B,* C o *D,* y para estas reacciones a escala industrial se utilizan torres (véase la Tabla 13-2).

Cuando la reacción se efectúa para obtener un producto material, por ejemplo en la cloración de hidrocarburos o en la hidrogenación de hidrocarburos no saturados, podemos encontrarnos tanto con reacciones rápidas como con reacciones lentas; por consiguiente, podemos encontrarnos con cualquiera de los regímenes de velocidad, desde el *A* hasta el *H.* En escala industrial cuando las reacciones son lentas se suelen utilizar columnas de borboteo.

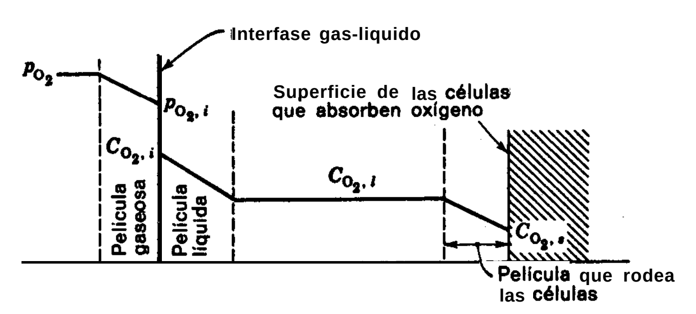
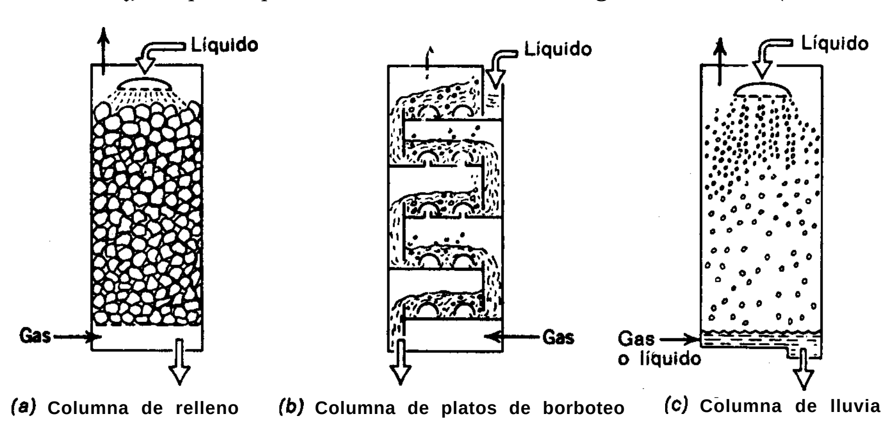


Fig. 13-5. Resistencias para la absorción del oxigeno por las células en un fementador aeroblo.

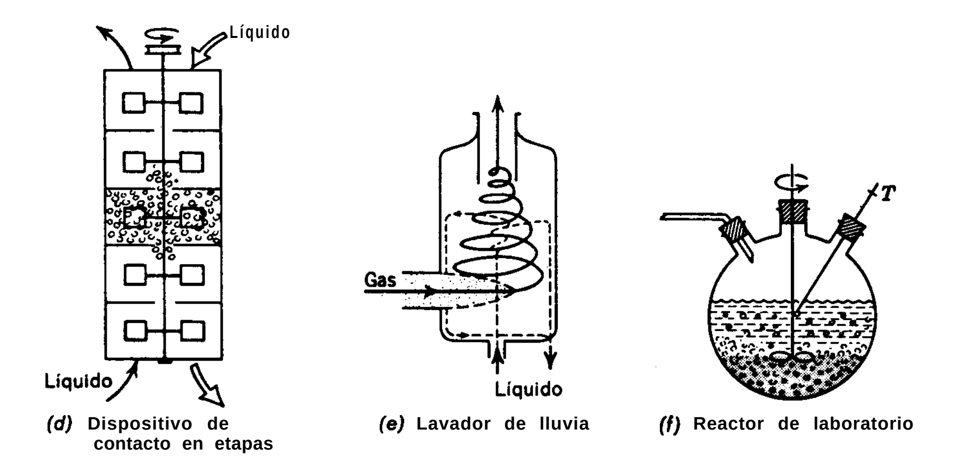
APLICACIÓN AL DISEÑO

En la Fig. 13-6 se representan diversos aparatos empleados en el contacto fluido-fluido. Obsérvese que muchos de los dispositivos (de *a* a *d*) emplean flujo, que puede considerarse en pistón en corriente directa o en contracorriente. Otros, como los recipientes aislados con agitador, mezcladores-sedimentadores y baterías de estas unidades (de *g* a *j*), se emplean también con frecuencia.

Para seleccionar un aparato hemos de saber si se necesita un valor grande de S o de V_l, lo que requiere el conocimiento del régimen cinético (casos *A* a *H*



(a) Columna de relleno *(b)* Columna de platos de borboteo *(c)* Columna de lluvia



(d) Dispositivo de contacto en etapas *(e)* Lavador de lluvia *(f)* Reactor de laboratorio

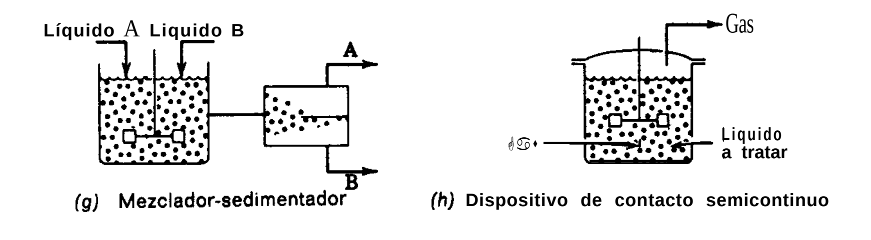
Fig. 13-6. Aparatos empleados en el contacto fluido-fluido con reacción química: *(a-d)* torres, (e-j) reactores de mezcla completa con contacto en una sola etapa, semicontinuos, y en múltiples etapas.

de la Fig. 13-1). Otro factor a considerar es el grado de separación del componente A de la corriente gaseosa. El conocimiento de estos factores determinará el tipo de dispositivo de contacto a utilizar, y si se ha de operar en múltiples etapas 0 en torres.

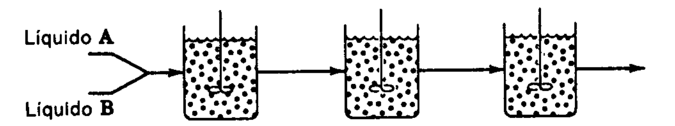
Vamos a indicar el procedimiento de diseño para el flujo de las fases; en pistón en contracorriente y en mezcla completa, utilizando algunas de las formas más sencillas de las ecuaciones de velocidad; pudiendo extenderse estos métodos a otras formas de las ecuaciones de velocidad, cuando sea necesario.

En esta sección utilizaremos la nomenclatura siguiente:

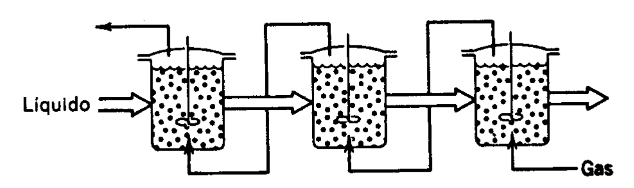
a = área de contacto de interfase por unidad de volumen de la torre.
f = fracción en volumen de la fase en que tiene lugar la reacción.
i = cualquier componente, reactante o producto, de la reacción.
A, B, R y S = componentes de la reacción.
U = Portador o componente inerte en una fase, por lo tanto no es reactante, producto, ni componente que se difunde.



(g) Mezclador-sedimentador (h) Dispositivo de contacto semicontinuo



(i) Dispositivo de contacto en etapas en corriente directa



(j) Dispositivo de contacto en etapas en contracorriente

Fig. 136. Continuación.

T = moles totales en la fase líquida.
$\mathbf{Y}_A = p_A/p_U$, moles de A/moles de inerte en el gas.
$\mathbf{X}_A = C_A/C_U$, moles de A/moles de inerte en el líquido.
G', L' = caudal molar del gas y del líquido por metro cuadrado de área de sección normal de la torre.
G = $G'p_U/\pi$, caudal molar ascendente de inertes en la fase gaseosa por metro cuadrado de área de sección normal de la torre.
$L = L'C_U/C_T$, caudal molar descendente de inertes en la fase líquida por metro cuadrado de área de sección normal de la torre.

Empleando esta nomenclatura:

$$\pi = p_A + p_B + \cdots + p_U$$
$$C_T = C_A + C_B + \cdots + C_U \tag{13-34}$$

$$d\mathbf{Y}_A = d\left(\frac{p_A}{p_U}\right) = \frac{p_U\, dp_A - p_A\, dp_U}{p_U^2} \tag{13-35}$$

Y

$$d\mathbf{X}_A = d\left(\frac{C_A}{C_U}\right) = \frac{C_U\, dC_A - C_A\, dC_U}{C_U^2} \tag{13-36}$$

Estudiamos a continuación diversos tipos de contacto.

Torres para reacciones rápidas; casos A, B, C o D

Transporte de materia cuando no hay reacción química. Para determinar la altura de la torre hemos de combinar la ecuación de la velocidad con una expresión del balance de materia. La velocidad es función de la concentración de los reactantes, y el balance de materia sirve para relacionar las variaciones de concentración de los reactantes a lo largo de la torre.

Consideremos el funcionamiento en contracorriente en estado estacionario. En el transporte de materia sin reacción sólo se difunde un componente; por lo tanto, un balance de materia aplicado a un elemento diferencial de volumen da:

(A perdido por el gas) = (A ganado por el líquido) **(13-37 a)**

o bien

$$G d\mathbf{Y}_A = L d\mathbf{X}_A = \frac{G\pi\, dp_A}{(\pi - p_A)^2} = \frac{LC_T\, dC_A}{(C_T - C_A)^2}$$
$$= d\left(\frac{G'p_A}{\pi}\right) = d\left(\frac{L'C_A}{C_T}\right) = \frac{G'\, dp_A}{\pi - p_A} = \frac{L'\, dC_A}{C_T - C_A} \tag{13-37 b}$$

Para sistemas diluidos en los que $C_A \ll C_T$ y $p_A \ll \pi$, resulta $L \approx L'$ y $G \approx G'$, por lo tanto, la ec. (13-37) se simplifica dando:

$$\frac{G}{\pi}\,dp_A = \frac{L}{C_T}\,dC_A \tag{13-38}$$

En cualquier punto de la torre el transporte de A por unidad de superficie de interfase viene dado por:

$$-r''_A = -\frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt} = k_{Ag}(p_A - p_{Ai}) = k_{Al}(C_{Ai} - C_A) \tag{13-39}$$

La altura de la torre puede calcularse combinando la expresión del balance de materia (ec. 13-37) con la expresión de la velocidad (ec. 13-39). Por consiguiente, para la absorción sin reacción química tenemos:

$$\begin{aligned} h &= \frac{G}{a}\int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{-r''_A} = G\pi \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{k_{Ag}a(\pi - p_A)^2(p_A - p_{Ai})} \\ &= LC_T\int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{k_{Al}a(C_T - C_A)^2(C_{Ai} - C_A)} \\ &= G'\int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{k_{Ag}a(\pi - p_A)(p_A - p_{Ai})} \\ &= L'\int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{k_{Al}a(C_T - C_A)(C_{Ai} - C_A)} \end{aligned} \tag{13-40}$$

Para sistemas diluidos $L \approx L'$ y $G \approx G'$, entonces:

$$h = \frac{G}{\pi k_{Ag}a}\int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{p_A - p_{Ai}} = \frac{L}{C_T k_{Al}a}\int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{C_{Ai} - C_A} \tag{13-41}$$

En la Fig. 13-7 se representa el método de cálculo para el funcionamiento en contracorriente. Para el funcionamiento en corriente directa (flujo descendente del gas) se sustituye G por -G en todas las expresiones.

Transporte de materia cuando hay reacción química. Para el transporte de materia con reacción química las ecuaciones de velocidad deben englobar las concentraciones de los reactantes. Por lo tanto, en este caso el balance de materia ha de relacionar las concentraciones de ambos reactantes entre sí en cualquier punto de la torre.

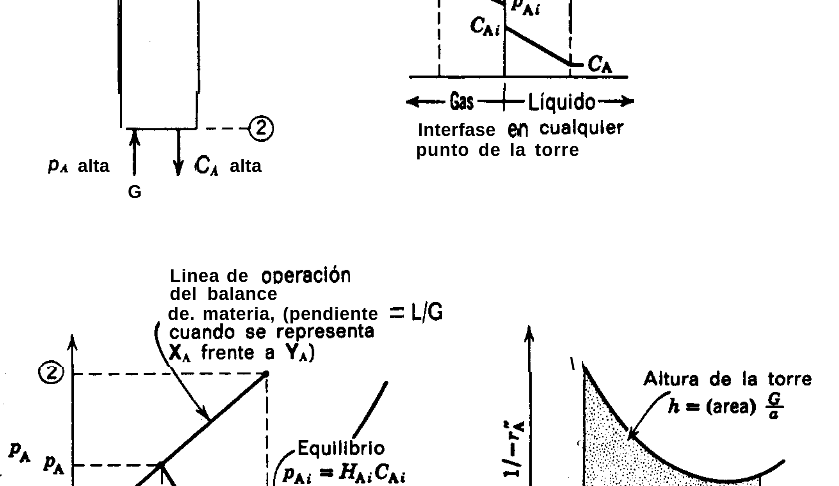


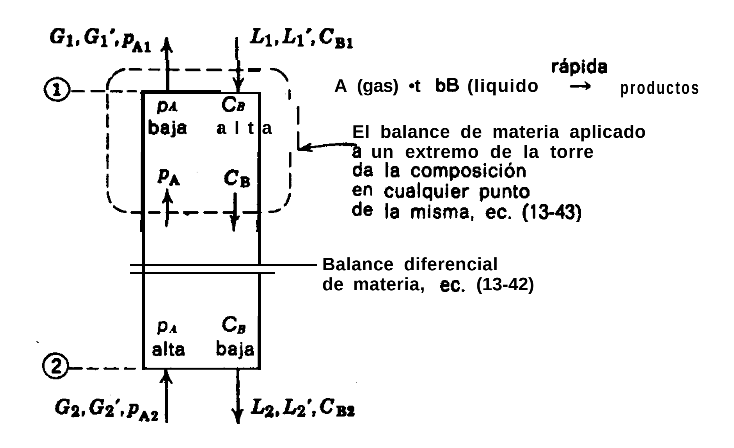
Fig. 13-7. Procedimiento de diseño para el transporte de materia sin reacción química

El procedimiento de **diseño** se comprende mejor refiriéndolo al tipo general de reacción :

$$\text{(A en el gas)} + b\mathbf{B} \text{ (en el líquido)} \rightarrow \text{productos}$$

considerando que la velocidad varía desde un valor bajo hasta un valor muy alto, desplazándose las fases en flujo **en pistón** en contracorriente. Como la zona de reacción está limitada a la región próxima a la interfase, puede emplearse la teoría de la doble capa, y la expresión correspondiente a la velocidad de desaparición de los reactantes viene dada por las ecs. **(13-6), (13-12),** (13-16 y (13-17) o (13-20).

El ***balance de materia*** para A y B se efectúa teniendo en cuenta que, de los dos reactantes, en el seno del gas **sólo** hay A y en el seno del líquido sólo hay B; por otra parte, por cada mol de A que reacciona se consumen ***b*** moles de B; por lo tanto,



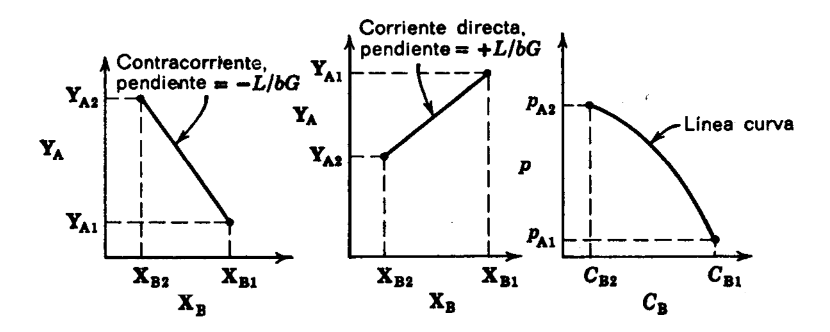


Fig. 13-8. Representación del balance de materia para el funcionamiento de torres Solamente se obtiene una recta en el diagrama de relaciones molares.

con referencia a la Fig. 13-8, el balance diferencial de materia para flujo en contracorriente da:

$$(\text{A perdido por el gas}) = (1/b)\ (\text{de B perdido por el líquido}) \qquad (13\text{-}42\ a)$$

o bien

$$G\, dY_A = -\frac{L\, dX_B}{b} = G\, d(E) = -\frac{L}{b} d\left(\frac{C_B}{C_U}\right)$$

$$= d\left(\frac{G' p_A}{\pi}\right) = -\frac{1}{b} d\left(\frac{L' C_B}{C_T}\right) \qquad (13\text{-}42b)$$

Para el caso de funcionamiento en corriente directa (flujo descendente del gas) ha de sustituirse G por -G, en todas las expresiones.

Comparando las ecs. (13-37) y (13-42) se observa la diferencia entre los balances de materia con y sin reacción química.

Por integración de la ec. (13-42) se calculan las composiciones en cualquier punto de la torre en función de las condiciones en los extremos; es decir:

$$G(Y_A - Y_{A1}) = -\frac{L(X_B - X_{B1})}{b} = G\left(\frac{p_A}{p_U} - \frac{p_{A1}}{p_{U1}}\right) = -\frac{L}{b}\left(\frac{C_B}{C_U} - \frac{C_{B1}}{C_{U1}}\right)$$

$$= \frac{G'p_A}{\pi} - \frac{G'_1 p_{A1}}{\pi} = -\frac{1}{b}\left(\frac{L'C_B}{C_T} - \frac{L'_1 C_{B1}}{C_{T1}}\right) \qquad (13\text{-}43)$$

Estas ecuaciones dan la composición de los reactantes en ambas fases, en cualquier punto de la torre. Para el caso de flujo en corriente directa también ha de sustituirse G por − G en todas las ecuaciones. En la Fig. 13-8 se representan algunos de los métodos gráficos del balance de materia; sin embargo, en el caso general, solamente una representación da una línea recta.

Las ecs. (13-42) y (13-43) pueden simplificarse en casos especiales; por ejemplo, cuando todos los componentes de la reacción están diluidos $p_U \approx \pi$, $C_U \approx C_T$, y por un balance diferencial de materia se obtiene:

$$\frac{G}{\pi}\,dp_A = -\frac{L}{bC_T}\,dC_B \qquad (13\text{-}44)$$

y para un punto

$$\frac{G}{\pi}(p_A - p_{A1}) = -\frac{L}{bC_T}(C_B - C_{B1}) \qquad (13\text{-}45)$$

Tenemos otro caso especial cuando no hay componente inerte o portador; cada fase contiene solamente un reactante puro y cualquier producto de reacción se acumula en esa fase. En este caso *L* y G son nulos, y solamente son adecuadas las formas del balance de materia que contienen *L'* y G'. El ejemplo **13-5 muestra** una de las muchas formas que puede tener el balance de materia.

Combinando la ecuación de velocidad con el balance de materia para un elemento diferencial de volumen de la torre, se calcula la ***altura de la torre*** como se indica en la Fig. 13-9. Teniendo en cuenta que todas las ecuaciones de velocidad **(13-6), (13-12), (13-16),** (13-17) y (13-20) **están** referidas a la unidad de área de interfase, para la desaparición de A tenemos:

$$G\,dY_A = -\frac{L\,dX_B}{b} = \left(\frac{\text{moles de A que han reaccionado}}{(\text{área de interfase})\ (\text{tiempo})}\right)\left(\frac{\text{área de interfase}}{\text{unidad de volumen}}\right)\left(\begin{matrix}\textbf{altura}\\ \textbf{del ele-}\\ \textbf{mento}\end{matrix}\right)$$

$$= (-r''_A)a\,dh \qquad (13\text{-}46)$$

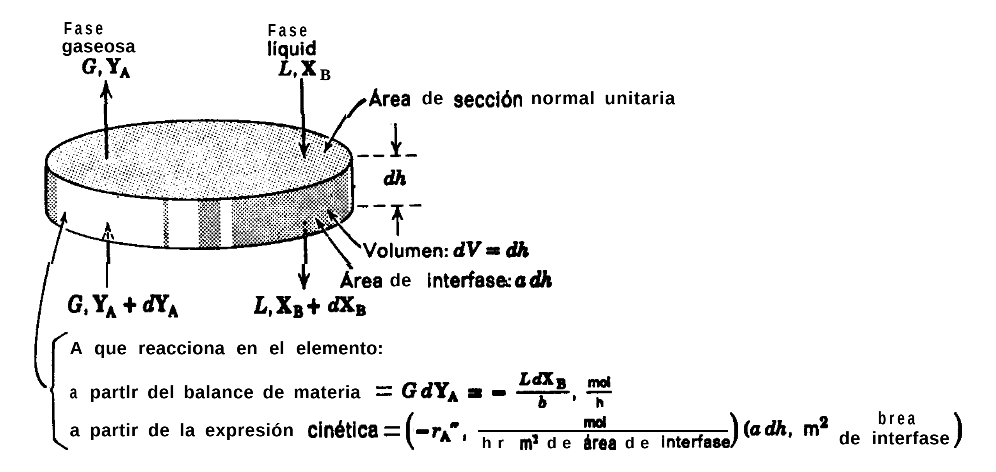


Fig. 13-9. Esquema para deducir la ecuación de diseño de torres cuando la reacción se efectúa en la interfase.

Efectuando operaciones e integrando calculamos la altura de la torre en función de A o B:

$$h = G\int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{(-r_A'')a} = \frac{L}{b}\int_{X_{B2}}^{X_{B1}} \frac{dX_B}{(-r_A'')a} \tag{13-47}$$

donde dY_A y dX_B vienen dadas por las ecs. (13-35) y (13-36). Para sistemas diluidos:

$$h = \frac{G}{\pi}\int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{(-r_A'')a} = \frac{L}{bC_T}\int_{C_{B2}}^{C_{B1}} \frac{dC_B}{(-r_A'')a} \tag{13-48}$$

La altura de la torre puede calcularse sustituyendo la velocidad en las ecs. (13-47) o (13-48) por una expresión apropiada [ecs. (13-6). (13-12). (13-16) y (13-17) o (13-20)]. En la mayoría de los casos la integral ha de evaluarse numérica o gráficamente.

En el ejemplo siguiente se emplean estas ecuaciones.

Ejemplo 13-1. Torrea de absorción sin reacción química

Ha de reducirse la concentración de una impureza A en el aire desde el 0,1 % hasta el 0.02 % por absorción en agua. Calcúlese la altura necesaria de la torre para funcionamiento en contracorriente.

Duros: Las unidades empleadas en todos los casos son: moles, metros y horas.
Para el relleno utilizado

$$k_{Ag}a = 32000 \text{ mol/h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm}$$
$$k_{Al}a = 0{,}1/\text{h}$$

La solubilidad de A en agua pura viene dada por

$$H_A = 125 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$$

Los caudales de liquido y gas son:

$$L \approx L' = 7 \times 10^5 \text{ mol/h} \cdot \text{m}^2$$
$$G \approx G' = 1 \times 10^5 \text{ mol/h} \cdot \text{m}^2 \qquad \text{a } \pi = 1 \text{ atm}$$

La densidad molar del liquido en todas las condiciones es:

$$C_T = 56\,000 \text{ mol/m}^3$$

Solución. En la Fig. 13-E1 se indican los datos correspondientes a este caso. Como se trata de disoluciones diluidas podemos emplear la forma simplificada del balance de materia ec. (13-38). Integrando resulta:

$$p_A - p_{A1} = \frac{L}{G}\frac{\pi}{C_T}(C_A - C_{A1})$$

o bien

$$p_A - 0{,}0002 = \frac{(7 \times 10^5)(1)}{(1 \times 10^5)(56\,000)}(C_A - 0)$$

$$8000 p_A - 1{,}6 = C_A$$

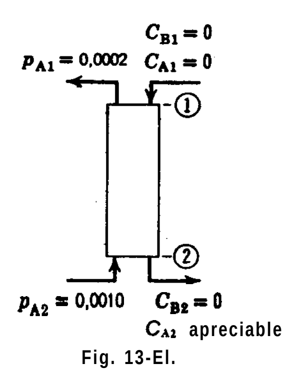


Fig. 13-El.

Tabla 13-E1

p_A	C_A	$p_A^* = H_A C_A$	$\Delta p = p_A - p_A^*$
0.0002	0	0	0,0002
0,0006	3,2	0,0004	0,0002
0,0010	6,4	0.0008	0.0002

y la concentración de A en el líquido de salida es:

$$C_{A2} = 8000(0{,}0010) - 1{,}6 = 6{,}4 \text{ mol/m}^3$$

Seleccionando distintas presiones parciales de A en la torre, se determina la concentración correspondiente de A en el liquido, se calcula la presión parcial de A en el equilibrio, p_A^*, correspondiente a esta concentración en el líquido, y finalmente calculamos el potecial global de la absorción física. En la Tabla 13-El se indica el procedimiento de cálculo.

El coeficiente global de transporte de materia basado en el volumen de la torre es:

$$\frac{1}{K_{Ag}a} = \frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{k_l a} = \frac{1}{32\,000} + \frac{125 \times 10^{-6}}{0{,}1} = 0{,}001283$$

Resultando

$$K_{Ag}a = 780 \text{ mol/h . m}^3 \text{ atm}$$

La altura de la torre viene dada por la ec. (13-41), es decir:

$$h = \frac{G}{\pi}\int \frac{dp_A}{(-r_A'')a} = \frac{G}{\pi}\int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{K_{Ag}a\,\Delta p_A} = 1 \times 10^5 \int_{0{,}0002}^{0{,}0010} \frac{dp_A}{(780)(0{,}0002)} = 513 \text{ m}$$

Observaciones. En este caso la película liquida representa el 95 % de la resistencia al transporte de materia; por consiguiente, podemos considerar sin error apreciable que el proceso está controlado por la película liquida. Vamos a ver a continuación como afecta al diseño la adición de un reactivo líquido.

Ejemplo 13-2. Torres para concentraciones elevadas del Kquido reactante: caso B

Sustitúyase el absorbente no reactivo del ejemplo 13-1 por un líquido que contiene una concentración elevada del reactante B, $C_{Bl} = 800$ mol/m³ o aproximadamente 0.8 N.

Datos: La reacción

$$A(g) + B(l) \rightarrow \text{productos}$$

se efectúa en el líquido y es extremadamente rápida.

Supóngase que las difusividades de A y B en el agua son iguales. Por consiguiente:

$$k_{Al} = k_{Bl} = k_l$$

Solución. En la Fig. 13-E2 se indican los datos correspondientes a este caso. El método para resolver el problema es el siguiente:

Etapa 1. Se expresa el balance de materia y se calcula C_{B2} en la corriente de salida.

Etapa 2. Se determina cuál de las dos formas de la ecuación de velocidad ha de emplearse.

Etapa 3. Se calcula la altura de la torre.

Etapa 1. Balance de materia. Para disoluciones diluidas con reacción rápida, la ec. (13-45) da:

$$p_A - p_{A1} = \frac{L\pi}{GbC_T}(C_{B1} - C_B)$$

o bien

$$p_A - 0{,}0002 = \frac{(7 \times 10^5)(1)}{(1 \times 10^5)(56\ 000)}(800 - C_B)$$

o

$$8000p_A = 801{,}6 - C_B$$

por consiguiente, la concentración de B a la salida de la torre es:

$$C_{B2} = 801{,}6 - 8000(0{,}0010) = 793{,}6 \text{ mol/m}^3$$

Etapa 2. Forma de la ecuación cinética a emplear. Para los dos extremos de la torre tenemos:

$$\text{en la cúspide}\begin{cases} k_{Ag}ap_A = (32\ 000)(0{,}0002) = 6{,}4 \text{ mol/h}\cdot\text{m}^3 \\ k_l aC_B = (0{,}1)(800) = 80 \text{ mol/h}\cdot\text{m}^3 \end{cases}$$

$$\text{en el fondo}\begin{cases} k_{Ag}ap_A = 32 \\ k_l aC_B = 79{,}36 \end{cases}$$

En los dos extremos de la torre $k_{Ag}p_A < k_lC_B$; por consiguiente, el proceso está controlado por la resistencia de la fase gaseosa y ha de emplearse la ec. (13-12).

Etapa 3. Altura de la torre. A partir de las ecs. (13-48) y (13-12):

$$h = \frac{G}{\pi}\int \frac{dp_A}{(-r_A'')a} = \frac{G}{\pi}\int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{k_{Ag}ap_A} = 1 \times 10^5 \int_{0{,}0002}^{0{,}0010} \frac{dp_A}{32\ 000p_A} = 5{,}0 \text{ m}$$

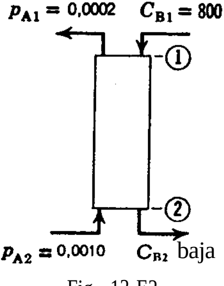


Fig. 13-E2.

Observaciones: Aunque la fase liquida es la que controla el proceso en la absorción física, esto no quiere decir que necesariamente haya de controlarlo cuando tiene lugar una reacción química. En efecto, aquí vemos que solamente la fase gaseosa es la que influye en la velocidad global del proceso; la reacción elimina la resistencia de la película líquida. Obsérvese también la gran disminución de la altura: 5 metros frente a 500.

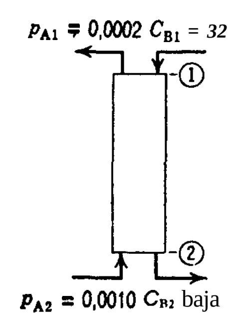


Fig. 13-E3.

Ejemplo 13-3. Torres para concentraciones bajas del líquido reactante; caso A

Repítase el ejemplo 13-2 utilizando una alimentación con $C_{B1} = 32$ mol/m³, en lugar de 800 mol/m³.

Solución. En la Fig. 13-E3 se indican los datos correspondientes a este caso. Resuelvase efectuando un balance de materia, eligiendo la forma de la ecuación de velocidad a emplear, y aplicando después la ecuación de diseño para calcular la altura de la torre..

Etapa 1. Balance de materia. Del mismo modo que en el ejemplo 13-2, a partir de la ec. (13-45), para cualquier punto de la torre, resulta:

$$8000 p_A = 33,6 - C_B$$

por 10 tanto en el fondo de la torre

$$C_{B2} = 33,6 - (8\ 000)\ (0,0010) = 25,6 \text{ mol/m}^3$$

Etapa 2. Forma de la ecuación de velocidad a emplear. Para los dos extremos de la torre tenemos:

$$\text{en la cúspide} \begin{cases} k_{Ag} a p_A = 6,4 \text{ mol/h} \cdot \text{m}^3 \\ k_l a C_B = 3,2 \text{ mol/h} \cdot \text{m}^3 \end{cases}$$

$$\text{en el fondo} \begin{cases} k_{Ag} a p_A = 32 \\ k_l a C_B = 2,56 \end{cases}$$

En los dos extremos de la torre $k_{Ag} p_A > k_l C_R$; por consiguiente la reacción se efectúa en la película líquida, y ha de emplearse la ec. (13-6), o

$$-r''_A = \frac{H_A C_B + p_A}{1/k_{Ag} + H_A/k_l}$$

Etapa 3. Altura de la torre. Se evalúa $H_A C_B + p_A$ para una serie de puntos, como se indica en la Tabla 13-E3.

Tabla 13-E3

p_A	C_B según el balance de materia	$H_A C_B$	$p_A + H_A C_B$
0,0002	32.0	0,0040	0.0042
0,0006	28,8	0,0036	0.0042
0,0010	25.6	0.0032	0,0042

Por 10 tanto, a partir de las ecs. (13-48) y (13-6), resulta para la altura de la torre:

$$h = \frac{G}{\pi}\int \frac{dp_A}{(-r_A'')a} = \frac{G}{\pi}\int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{1/k_{Ag}a + H_A/k_l a}{H_A C_B + p_A}\, dp_A$$

$$= 1 \times 10^5 \int_{0,0002}^{0,0010} \frac{(0,001283)\, dp_A}{0.0042} = 24{,}4 \text{ m}$$

Ejemplo **13-4. Torres para concentraciones** intermedias del líquido **reactante; casos A y B**

Repítase el ejemplo 13-2 utilizando una alimentación en la que $C_B = 128$ mol/m³.

Solución. Con referencia a la Fig. 13-E4 *a y* análogamente a lo que hemos hecho en los ejemplos anteriores, tenemos:

Etapa 1. Balance de materia. Del mismo modo que en los ejemplos 13-2 y 13-3, para cualquier punto de la torre tenemos: 8000 p_A = 129,6 — C_B. A partir de esta expresión calculamos para el fondo de la torre: C_{B2} = 121,6.

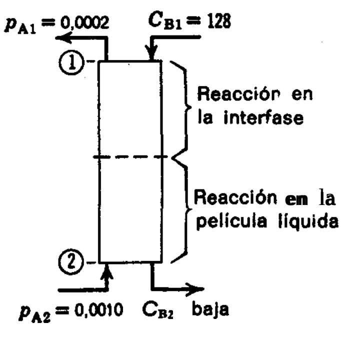


Fig. 13-E4a.

Etapa 2. Forma de la ecuación de velocidad a emplear. Para los dos extremos de la torre tenemos :

$$\text{en la cúspide}\begin{cases} k_{Ag}ap_A = 6.4.\ \text{mol/h} \cdot \text{m}^3 \\ k_l aC_B = 12{,}8\ \text{mol/h} \cdot \text{m}^3 \end{cases}$$

$$\text{en el fondo}\begin{cases} k_{Ag}ap_A = 32 \\ k_l aC_B = 12{,}16 \end{cases}$$

En la cúspide $k_{Ag}p_A < k_l C_B$; por lo tanto ha de emplearse la ec. (13-12). En el fondo $k_{Ag}p_A < k_l C_B$; y debe usarse la ec. (13-6).

Vamos a calcular ahora la condición para la cual la zona de reacción alcanza justamente la interfase y donde cambia la forma de la ecuación de velocidad. Sucede esto cuando

$$k_{Ag}p_A = k_l C_B \qquad \text{o} \qquad 3.2 \times 10^5 p_A = C_B$$

y teniendo *en* cuenta el balance de materia, resulta $p_A = 0{,}000395$.

Etapa 3. Altura de la torre. La velocidad se calcula a partir de la tabla 13-E4. Como podía esperarse, para $p_A = 0{,}000395$ las velocidades calculadas a partir de las ecs. (13-6) y (13-12) son idénticas.

Tabla 13-E4

p_A	C_B	$H_A C_B$	$p_A + H_A C_B$	$K_{Ag}a$	$(-r''_A)a$	$\frac{1}{(-r''_A)a}$	
0,0002				32000	6.4	0.1563	Usar la
0,000395				32000	12,64	0.0792	ec. (13-12)
0.000395	126.4	0.0158	0.0162	780	12.64		
0,0007	124.0	0.0155	0.0162	780	12.64	0.0792	Usar la
0.0010	121.6	0.0152	0,0162	780	12,64	0,0792	ec.(13-6)

La altura de la torre puede determinarse analítica o gráficamente del modo indicado a continuación:

$$h = h_{\text{sección superior}} + h_{\text{sección inferior}}$$

$$= \frac{G}{\pi}\int_{0{,}0002}^{0{,}000395}\frac{dp_A}{k_{Ag}ap_A} + \frac{G}{\pi}\int_{0{,}000395}^{0{,}0010}\frac{1/k_{gA}a + H_A/k_l a}{p_A + H_A C_B}\,dp_A$$

$$= \frac{(1 \times 10^5)}{(32\,000)}\left(\ln\frac{3{,}95}{2}\right) + (1 \times 10^5)\,\frac{(1/780)(0{,}000605)}{(0{,}0162)}$$

$$= 2{,}1 + 4.8 \cong 6.9\ \text{m}$$

En la Fig. 13-E4 *b* se indica el método de solución.

Observaciones: Encontramos que se presentan dos zonas diferentes, y pueden encontrarse casos en los que haya incluso otras zonas. Por ejemplo si el líquido que entra contiene cantidad insuficiente de reactante se alcanzará un punto de la torre en que se ha consumido éste; por debajo de ese punto sólo tiene lugar absorción física en el líquido exento de reactante. Empleando conjuntamente los métodos de estos ejemplos tenemos tratado de modo sencillo este caso de tres zonas, y van Krevelens y Hoftizer (1948) estudiaron situaciones reales en que se presentan estas tres zonas.

Comparando los resultados de los cuatro ejemplos observamos cómo la reacción hace aumentar la eficacia del proceso de absorción.

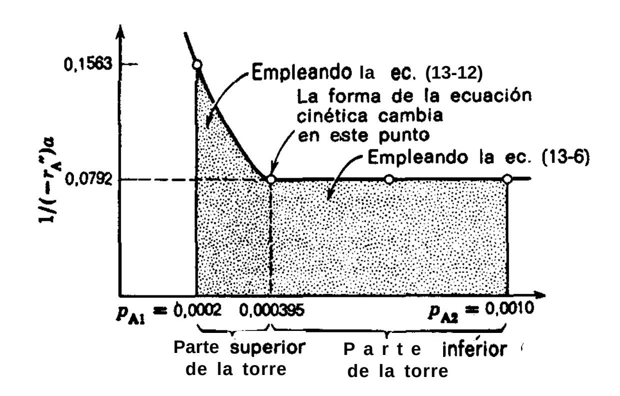


Fig. 13E4b.

Torres para reacciones lentas

Cuando la velocidad de reacción es muy lenta comparada con la de transporte de materia la velocidad de reacción es mejor expresarla en función de la unidad de volumen de la fase reactante en lugar de expresarla en función de la unidad de superficie de interfase.

El cálculo de la altura de la torre suele ser difícil debido a la complejidad del balance de materia, ya que los reactantes pueden estar presentes en cantidades apreciables en ambas fases (circulando una fase hacia la cúspide de la torre y la otra hacia el fondo de la misma). En general, pueden emplearse los métodos de diseño de extracción (diagrama triangular, diagrama de Janecke, y otros). Sin embargo, vamos a deducir la ecuación de diseño para la reacción:

$$\text{A (en el gas)} + b\,\text{B (en el líquido)} \rightarrow \text{productos}$$

con las limitaciones siguientes para el balance de materia: B es insoluble en el gas, y la cantidad sin reaccionar de A en el líquido es pequeña comparada con la cantidad de A en la fase gaseosa. Con estas restricciones el componente B sin reaccionar

fluye hacia abajo en el líquido, el componente A fluye hacia arriba en el gas, y puede aplicarse la ec. (13-42) para el balance de materia.

Teniendo en cuenta que cada mol de A que reacciona en el líquido se sustituye por un mol de A de la corriente gaseosa, combinando el balance de materia con la ecuación de velocidad, como en la ec. (13-46), tenemos (véase la Fig. 13-10:

$$G\,dY_A = -\frac{L\,dX_B}{b} =$$

$$= \left(\frac{\text{moles de A que han reaccionado}}{\text{(volumen del liquido) (tiempo)}}\right)\left(\frac{\text{volumen de la fase líquida}}{\text{volumen total}}\right)\left(\begin{matrix}\text{altura del}\\ \text{elemento}\end{matrix}\right)$$

$$= (-r_A) f\,dh$$

Como la velocidad esta basada en la unidad de volumen de la mezcla de fluido, ha de aparecer en la ec. (13-49) la fracción en volumen de la fase reaccionante f, en lugar del área de interfase de la unidad de volumen que aparece en la ec. (13-46). Por integración obtenemos la ecuación de diseño:

$$h = \frac{G}{f}\int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{-r_A} = \frac{L}{bf}\int_{X_{B2}}^{X_{B1}} \frac{dX_B}{-r_A} \qquad (13\text{-}50)$$

donde dY_A y dX_B se calculan por las ecs. (13-35) y (13-36), y $-r_A$ es la expresión de la velocidad en unidades de volumen; por ejemplo la ec. (13-16).

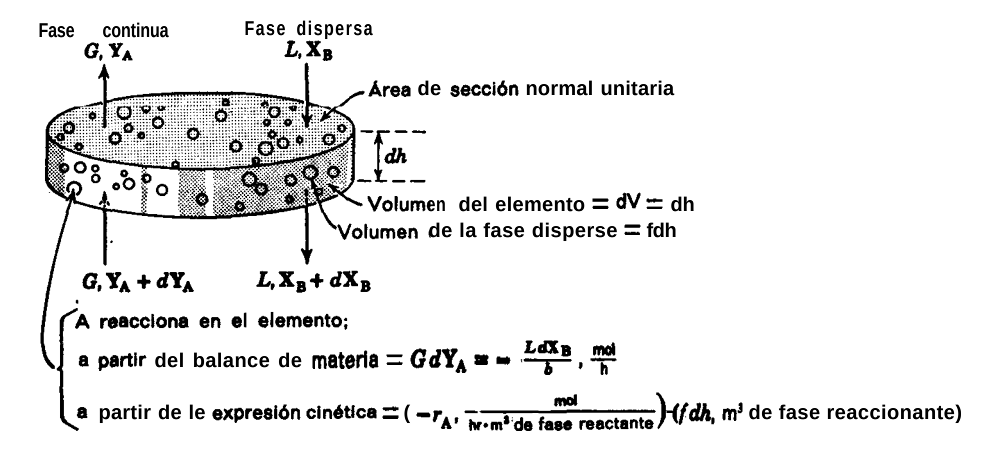


Fig. 13-10. Esquema para deducir la ecuación del diseño en torres citando la reacción es lenta y se efectúa solamente en la fase dispersa. La velocidad está basada en la unidad de volumen del fluido.

La ec. (13-50) puede tomar una serie de formas especiales cuando se aplica a casos específicos, debido a la forma particular del balance de materia.

Por ejemplo, consideremos una torre de lluvia en la que B está diluido en las gotas de líquido, A se encuentra en el gas, y la reacción viene dada por la ec. (13-16). Si las condiciones son tales que la concentración de A en el gas es aproximadamente constante a lo largo de la torre, la ec. (13-50) será:

$$h \approx \frac{L}{bf}\int \frac{d(C_B/C_T)}{kC_AC_B} = \frac{L}{bfkC_AC_T}\int_{C_{B2}}^{C_{B1}} \frac{dC_B}{C_B} = \frac{LH_A}{bfkp_AC_T}\ln\frac{C_{B1}}{C_{B2}} \quad (13\text{-}51)$$

En el ejemplo siguiente se considera otra forma de la ecuación de diseño debido a la aplicación de una forma particular del balance de materia.

Ejemplo 13-5. Torres para reacciones lentas; caso H

Se ha de clorar benceno en una torre por contacto en contracorriente con cloro puro gaseoso. La reacción

$$C_6H_6 \text{ (líquido)} + Cl_2 \text{ (gas)} \rightarrow C_6H_5Cl \text{ (líquido)} + HCl \text{ (gas)}$$

es lenta, elemental e irreversible, y se efectúa en la fase líquida entre el cloro disuelto y el benceno. Dedúzcase la expresión de la altura de la torre en función de las variables del sistema, suponiendo que:

Es constante la densidad molar del líquido, C_T = constante
Es constante la presión en la fase gaseosa, π = constante
Ambas corrientes se desplazan en flujos en pistón.
Es pequeña la cantidad de cloro disuelto y sin reaccionar en el líquido.
Es pequeña la solubilidad del HCl en el líquido.
H_A es constante
La reacción del Cl_2 con C_6H_5Cl puede despreciarse

Solución. Sea A = cloro; B = benceno; R = monoclorobenceno; S = cloruro de hidrógeno.

El balance de materia no puede ponerse en función de L y G debido a que no existen inertes, pero observamos qúe por cada mol de cloro que reacciona se forma 1 mol de HCl que retorna a la fase gaseosa; análogamente, tampoco varía el caudal molar del líquido ya que por cada mol de benceno que reacciona se forma un mol de clorobenceno que permanece en la fase líquida. Por consiguiente no varían los caudales del gas y del líquido, es decir L' y G' permanecen constantes. En consecuencia, la expresión del balance de materia, ec. (13-42), es:

$$d\left(\frac{G'p_A}{\pi}\right) = -\frac{1}{b}\,d\left(\frac{L'C_B}{C_T}\right)$$

o bien

$$\frac{G'}{\pi}\,dp_A = -\frac{L'}{C_T}\,dC_B \quad \text{(i)}$$

Combinando esta expresión con la de la velocidad basada en la unidad de volumen de reactante 0 fase continua

$$-r_A = -r_B = kC_AC_B$$

obtenemos:

$$\frac{G'}{\pi}\, dp_A = -\frac{L'}{C_T}\, dC_B = kC_AC_Bf\, dh$$

en la que f es ahora la fracción en volumen del líquido o fase reactante. Efectuando operaciones e integrando, resulta para la altura de la torre:

$$h = \frac{G'H_A}{kf\pi}\int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{p_AC_B} - \frac{L'H_A}{kfC_T}\int_{C_{B2}}^{C_{B1}} \frac{dC_B}{p_AC_B} \qquad \text{(ii)}$$

en la que p_A y C_A se relacionan por el balance de materia. Integrando el balance diferencial de materia, ec. (i), se calcula para cualquier punto de la torre:

$$C_B = C_T - \frac{G'C_T}{L'\pi}(p_A - p_{A1}) \qquad \text{(iii)}$$

Sustituyendo la ec. (iii) en la ec. (ii), e integrando analíticamente resulta:

$$h = \frac{-G'H_A}{fC_Tk[\pi + (G'/L')p_{A1}]} \ln \frac{p_{A1}[\pi - (G'/L')(\pi - p_{A1})]}{\pi^2}$$

o. en forma más adecuada, en función de las fracciones molares:

$$h = \frac{-G'H_A}{f\pi C_Tk[1 + (G'/L')y_{A1}]} \ln y_{A1}\left[1 - \frac{G'}{L'}(1 - y_{A1})\right] \qquad (13\text{-}52)$$

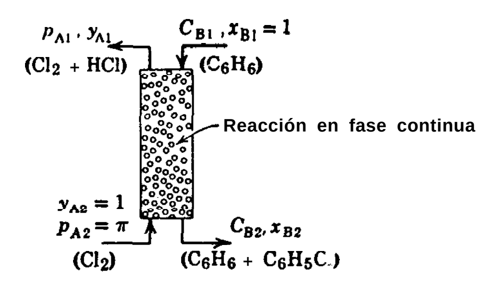
donde

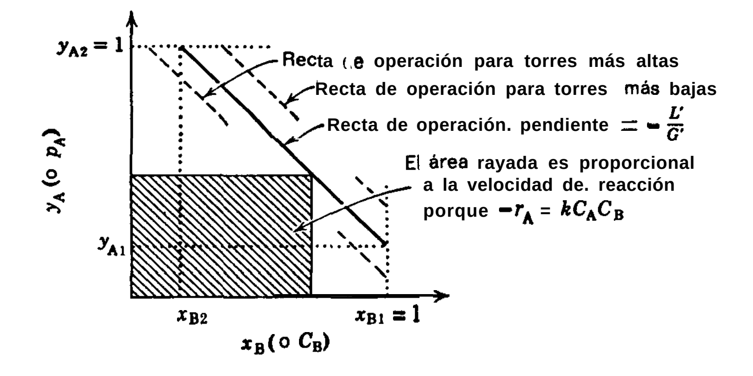
$$y_A = \frac{p_A}{\pi} \qquad \text{y} \qquad x_A = \frac{C_A}{C_T}$$

En la Fig. 13-E2 se observa que la velocidad es máxima en un punto intermedio de la torre, disminuyendo hacia los extremos en los que la concentración de uno u otro de los componentes' es muy baja.

Mezcladores-sedimentadores (flujo en mezcla completa en las dos fases)

Los mezcladores-sedimentadores son dispositivos industriales para poner en intimo contacto fluidos inmiscibles y después separarlos. Cada una de estas unidades se comporta como una etapa ideal o un reactor de mezcla completa. Para sistemas gas-líquido en los que son grandes las diferencias de densidades entre las





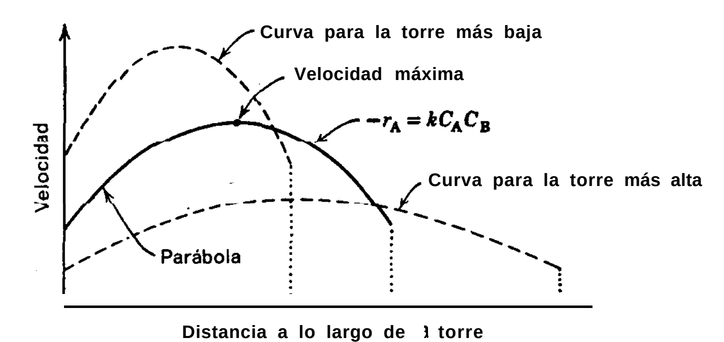


Fig. 13-E5.

fases, no es necesario el sedimentador. Los mezcladores-sedimentadores se emplean frecuentemente en sistemas en los que se efectúa una reacción lenta.

En la Fig. 13-6 *g* se representa un sistema de contacto de una sola etapa, mientras que en las Figs. 13-6 *i* y 13-6 *j* se representan sistemas de contacto en múltiples etapas en corriente directa y en contracorriente.

Para deducir las ecuaciones de diseño en sistemas de contacto por etapas, supongamos que la estequiometría y la velocidad de reacción vienen dadas por:

$$A + B \rightarrow \text{producto}, \qquad -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = k_t C_A C_B \tag{13-53}$$

donde C_A y C_B son las concentraciones de A y B en sus corrientes respectivas. En esta expresión de la velocidad k_t no es el coeficiente cinético verdadero sino que es un coeficiente global en el que se incluye el coeficiente verdadero, la relación de volúmenes entre fases, el grado de dispersión, etc. Supongamos también que B es el componente en exceso.

En los sistemas de una sola fase la relación molar de la alimentación determina la forma de la ecuación de velocidad a utilizar, y cuando esta relación vale la unidad la ecuación de diseño presenta una forma sencilla. Sin embargo, en el caso de fases inmiscibles el hecho de que puedan variar independientemente los tres factores siguientes :

C_{B0}/C_{A0}, relación de concentraciones en la alimentación
F_{B0}/F_{A0}, relación molar de alimentación
V_B/V_A, relación de volúmenes de las fases

conduce a una serie de complicaciones; se ha encontrado que resulta sencillo solamente cuando

$$\bar{t}_A = \bar{t}_B \tag{13-54}$$

Y

$$F_{A0} = F_{B0} \tag{13-55}$$

Para sistemas de contacto de fases inmiscibles en contracorriente, la ecuación de diseño para la expresión genera1 de la velocidad solamente puede resolverse por métodos numéricos; sin embargo, cuando la cinética es de segundo orden

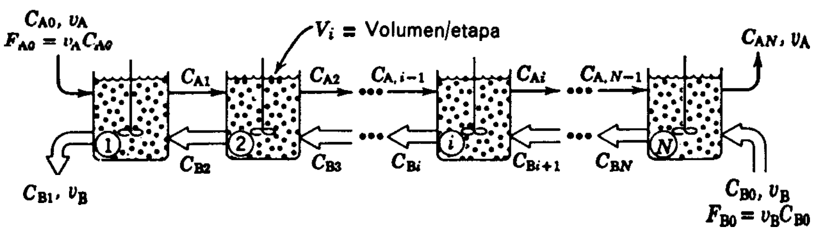


Fig. 13-11. Nomenclatura empleada en un sistema de contacto con N etapas en contracorriente y flujo en mezcla completa.

(ec. 13-53) se puede resolver analíticamente. Así, para N etapas del mismo tamaño, como se indica en la Fig. 13-11, Ahluwalia y Levenspiel (1968), demostraron que:

$$V_{total} = \frac{Nv_A}{C_{B0}k_tL_3}\left[\left(\frac{L_2}{L_1}\right)^{1/N} - 1\right] \tag{13-56}$$

$$L_1 = 1 - \frac{F_{A0}}{F_{B0}}X_A \tag{13-57}$$

$$L_2 = \frac{1}{1 - X_A} \tag{13-58}$$

$$L_3 = 1 + \frac{F_{A0}}{F_{B0}}(1 - X_A) \tag{13-59}$$

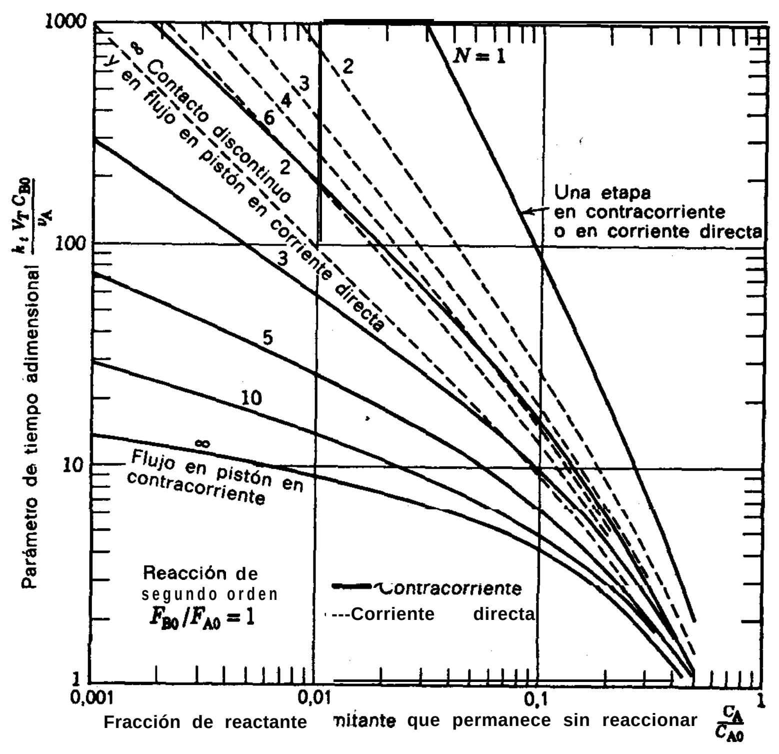


Fig. 13-12. Representación de la conversión global frente al parámetro de tiempo adimensional para el contacto de fases inmiscibles cuando la cinética de reacción viene dada por la ec. (13-53). Según *Ahluwalia (1967).*

Para las concentraciones intermedias entre las etapas estos autores dedujeron que:

$$\frac{C_{Ai}}{C_{A0}} = \frac{L_3}{F_{A0}/F_{B0} + L_1^{(N-i)/N} L_2^{i/N}} \tag{13-60}$$

Y

$$\frac{C_{Bi}}{C_{A0}} = \frac{L_3}{1 + (F_{A0}/F_{B0}) L_1^{-(N-i)/N} L_2^{-i/N}} \tag{13-61}$$

y también demostraron que los sistemas con etapas del mismo tamaño requieren el volumen mínimo para ese número de etapas.

Ahluwalia (1967) ha construido gráficas de diseño para este sistema; alguna de ellas representadas en las Figs. 13-12 a 13-15. Estas gráficas permiten la com-

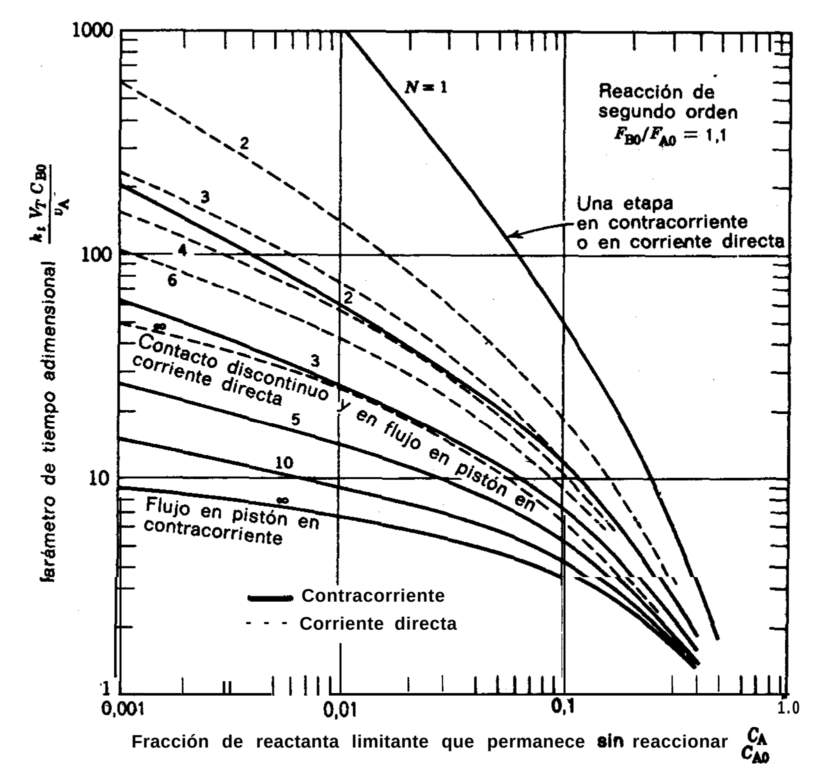


Fig. 13-13. Representación de la conversión global frente al parámetro de tiempo adimensional para el contacto de fases inmiscibles cuando la cinética de reacción viene dada por la ec. (13-53). Según *Ahluwalia* (1967).

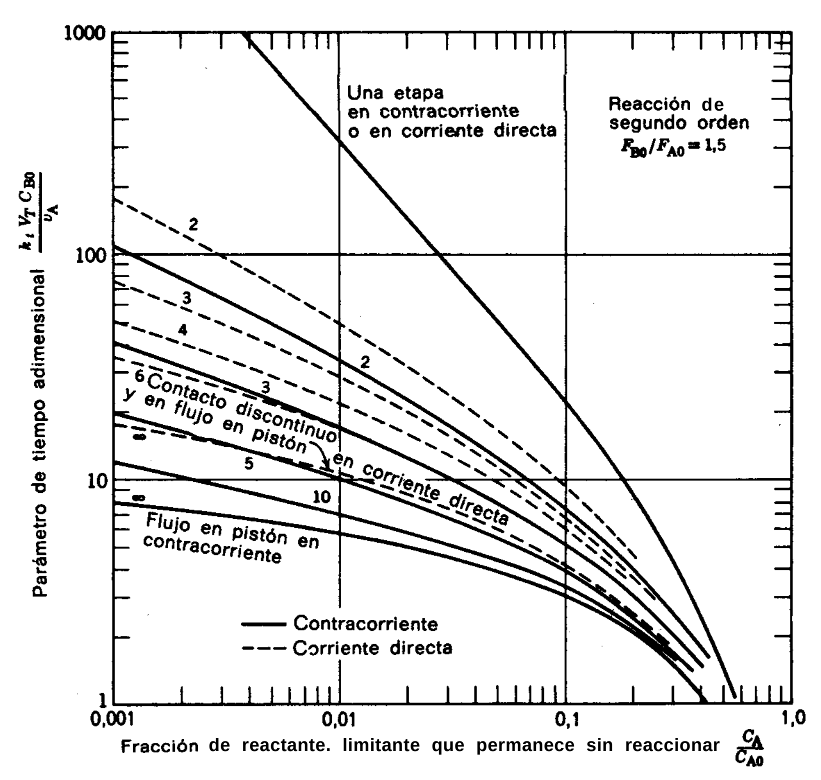


Fig. 13-14. Representación de la conversión global frente al parámetro de tiempo adimensional para el contacto de fases inmiscibles cuando la cinética de reacción viene dada por la ec. (13-53). Según *Ahluwalia* (1967).

paración rápida entre los sistemas de múltiples etapas en corriente directa y en contracorriente, flujo en pistón, mezclador-sedimentador de una sola etapa, y reactores discontinuos, constituyendo una generalización de las gráficas construidas anteriormente por Jenney (1955) que se limitaban a la condición dada por la ec. (13-54).

Una hipótesis básica para este tratamiento global es que se considera despreciable la cantidad de A que no ha reaccionado y pasa de una etapa a otra en la corriente de B; despreciándose también la cantidad del componente B que no ha reaccionado y pasa en la corriente de A.

Ejemplo 13-6. Operaciones en múltiples etapas

Los reactantes A y B se encuentran en fases separadas. Cuando estas fases se ponen en íntimo contacto en un reactor de mezcla completa, transcurre lentamente la reacción

$$A + B \rightarrow \text{productos}$$

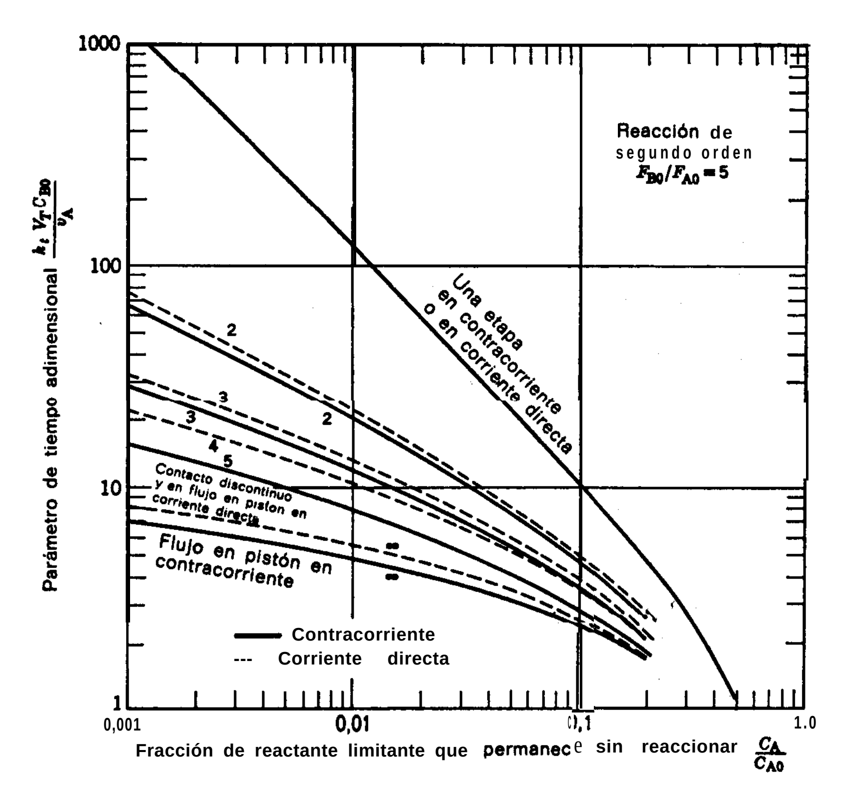


Fig. 13-15. Representación de la conversión global frente al parámetro de tiempo adimensional para el contacto de fases inmiscibles cuando la cinética de reacción viene dada por la ec. (13-53). Según *Ahluwalia (1967).*

de ecuación cinética y global:

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = k_t C_A C_B$$

Para una alimentación equimolar la conversión es del 95 %. Se proyecta elevar la conversión hasta el 99 % con la misma alimentación, empleando tres reactores de mezcla completa en serie, cada uno del mismo tamaño que el reactor original.

a) Calcúlese cuanto puede elevarse la producción empleando flujo en corriente directa.

b) Repítase el apartado *a)* empleando flujo de fluidos en contracorriente.

c) Calcúlese la conversión fraccional entre las etapas del apartado *b).*

d) Repítase el apartado *a)* empleando flujo en pistón en contracorriente en una columna de igual tamaño que los tres reactores de mezcla completa.

Supóngase que el tiempo medio de residencia de las dos fases es el mismo., despréciese la expansión, y admítase que no varía la fracción en volumen de las fases.

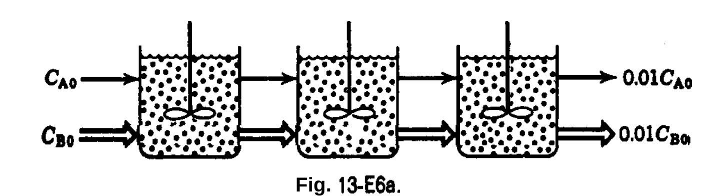


Fig. 13-E6a.

Solución. *a*) ***Corriente directa,*** tres *etapas* (véase la Fig. 13-E6 *a*). En la Fig. 13-12, para un reactor de mezcla completa y con conversión del 95 %, tenemos:

$$\left(\frac{k_t V_T C_{B0}}{v_A}\right)_{N=1} = 380$$

Para flujo en corriente directa en tres reactores y conversión del 99 %, la misma figura da:

$$\left(\frac{k_t V_T C_{B0}}{v_A}\right)_{N=3} = 380$$

El tiempo de residencia es el mismo en ambos readores; sin embargo, el volumen es tres veces mayor que el de la unidad en corriente directa, Por consiguiente, la producción es tres veces mayor.

Podemos observar que como $\bar{t}_A = \bar{t}_B$ en cada una de las etapas, todas las operaciones de flujo en corriente directa pueden tratarse con los métodos y gráficas del capítulo 6. Así, a partir de la Fig. 6-6 calculamos también que:

$$k\tau C_{A0} = 380$$

b) ***Contracorriente,*** tres *etapas*. (Véase la Fig: 13-E6 b). En la Fig. 13-12 obtenemos nuevamente para la conversión del 95 %:

$$\left(\frac{k_t V_T C_{B0}}{v_A}\right)_{N=1} = 380$$

y para los tres reactores con flujo en contracorrientes encontramos en la misma gráfica:

$$\left(\frac{k_t V_T C_{B0}}{v_A}\right)_{N=3} = 63$$

Estableciendo las relaciones :

$$\frac{F_{99\%}}{F_{95\%}} = \frac{v_{99}}{v_{95}} = \frac{V_{99}/63}{V_{95}/380} = \frac{3/63}{1/380} = 18$$

Fig. 13-E6b.

C_{A0} → 0,83C_{A0} → 0,18C_{A0} → 0,01
0,01C_{B0} ⇐ 0,18C_{B0} ⇐ 0,83C_{B0} ⇐ C_{B0}

Fig. 13-E6c.

Por consiguiente, la producción es 18 veces mayor si se emplea flujo en contracorriente; es decir, es seis veces mayor que para flujo en corriente directa.

c) Conversiones entre etapas. Consideremos en primer lugar la salida de la etapa 1. Las ecuaciones (13-57), (13-58) y (13-59) dan:

$$L_1 = 0{,}01, \qquad L_2 = 100, \qquad L_3 = 1{,}01$$

y sustituyendo en la ec. (13-60) resulta:

$$\frac{C_{A1}}{C_{A0}} = \frac{1{,}01}{1 + (0{,}01)^{2/3}(100)^{1/3}} = 0{,}83$$

Por simetría calculamos que la conversión fracciona1 de A y B en las etapas de los extremoses del 17 %; la conversión en la unidad del medio, calculada por diferencia,resulta del 65 %. De este modo tenemos las concentraciones que se indican en la Fig. 13-E6*c*.

d) Flujo en pistón en contracorriente. La Fig. 13-12 da:

$$\left(\frac{k_t V_T C_{B0}}{v_A}\right)_{\text{pistón}} = 9{,}2$$

Estableciendo las relaciones:

$$\frac{F_{\text{pistón}}}{F_{95\%}} = \frac{v_{\text{pistón}}}{v_{95}} = \frac{V_{\text{pistón}}/9{,}2}{V_{95}/380} = \frac{3/9{,}2}{1/380} = 124$$

Es decir, la producción es 124 veces mayor utilizando flujo en pistón en contracorriente.

Observaciones: La ecuación de diseño deducida en el ejemplo 13-5 también puede emplearse aquí. Así para una sección transversal de la torre de 1 metro cuadrado, $h = V$ y haciendo $G' = L'$, e $y_{A1} = 0{,}01$, la ec. (13-52) se convierte en:

$$\frac{Vf\pi C_T k}{G'H_A} = \frac{k_t V_T C_{B0}}{v_A} = -\frac{\ln y_{A1}[1 - (G'/L')(1 - y_{A1})]}{1 + (G'/L')y_{A1}} = \frac{2 \ln 1{,}01}{1{,}01} = 9{,}12$$

que está de acuerdo con el valor obtenido en las gráficas.

Modelos de contacto semicontinuo

En funcionamiento semicontinuo en el que un fluido pasa continuamente a través de un recipiente que contiene un segundo fluido, puede interesarnos conocer el tiempo de contacto entre los componentes de estos dos fluidos para que la reacción alcance una extensión dada.

'Nuevamente encontramos que la aproximación tomada depende de la forma del balance de materia. Consideremos, por ejemplo, un gas que burbujea a través de un líquido contenido en un recipiente. El reactante A se encuentra en el gas y al pasar rápidamente a través del recipiente su concentración no varía de modo apreciable. El reactante A es absorbido y reacciona lentamente con el componente B del líquido. La agitación es suficiente para mantener uniformes las concentraciones en todas las partes del líquido. Con el transcurso del tiempo la concentración de B descenderá pero la concentración de A permanecerá constante. Si la cinética es de primer orden con respecto a A y a B, tenemos:

$$-r_B = -\frac{1}{V_l}\frac{dN_B}{dt} = kC_AC_B$$

Efectuando operaciones e integrando, teniendo en cuenta que C_A es constante, resulta :

$$-\int_{C_{B0}}^{C_B} \frac{dC_B}{C_B} = kC_A \int_0^t dt$$

o bien

$$t = \frac{1}{kC_A} \ln \frac{C_{B0}}{C_B}$$

o

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = e^{-C_Akt} = e^{-p_Akt/H_A} \tag{13-62}$$

Esta expresión es idéntica a la ec. (13-51); una se aplica al flujo en pistón y la otra al contacto discontinuo de un líquido con un gas de composición uniforme.

DESTILACIÓN REACTIVA Y REACCIONES EXTRACTIVAS

Hasta ahora hemos estudiado en este capítulo dos razones por las que se efectúan las reacciones fluido-fluido: para facilitar la separación de un componente contenido en un fluido, y para obtener un producto deseado en reacciones heterogéneas. Vamos a considerar ahora la tercera razón, el modo de lograr una distribución más favorable del producto en reacciones homogéneas.

Para aclarar conceptos supongamos una reacción homogénea catalizada en la que A se transforma en R y éste en S, siendo R el producto deseado. Si R es soluble en una segunda fase inmiscible con la fase en que se efectúa la reacción, podemos introducir deliberadamente en el reactor esta nueva fase inmiscible, extraer R a medida que se va formando, y obtener así una distribución más favorable del producto. En forma esquemática:

$$\boxed{A \xrightarrow{k_1} R_{\text{deseado}} \xrightarrow{k_2} S} \text{ en la fase reactiva}$$

coeficiente de transporte, k_3 ↘

$$\boxed{R_{\text{deseado}}} \text{ en la nueva fase} \qquad (13\text{-}63)$$

En la Fig. 1346 se representan varios dispositivos de reacción en los que la nueva fase es un gas.

No resulta difícil demostrar (véase el problema 13-29) que cuando $k_3 \gg k_1$ la formación de R es máxima si la reacción transcurre de modo completo, en cuyo caso la relación entre la producción de R (en la nueva fase) y S viene dada por k_3/k_2. Como k_1 y k_2 corresponden a etapas químicas mientras que k_3 corresponde a una etapa física, es fácil modificar sus valores relativos; disminuyendo k_1 y k_2 con respecto a k_3 se obtendrá una distribución más favorable del producto.

Como ejemplo, consideremos que una reacción homogénea en fase líquida se efectúa en un reactor discontinuo con $k_1 = 1$ y $k_2 = 4$. De acuerdo con lo que hemos estudiado en el capítulo 7 tendremos:

$$\frac{C_{R,\text{máx}}}{C_{A0}} = 16\%$$

Sin embargo, si se hace burbujear un gas a través del reactor para separar el producto R formado, y si la velocidad de transporte líquido-gas de R basada en el volumen es $k_3 = 6$, entonces como $k_3 > k_2$:

$$\frac{C_{R,\text{máx}}}{C_{A0}} = \frac{k_3}{k_2 + k_3} = \frac{6}{4 + 6} = 60\%$$

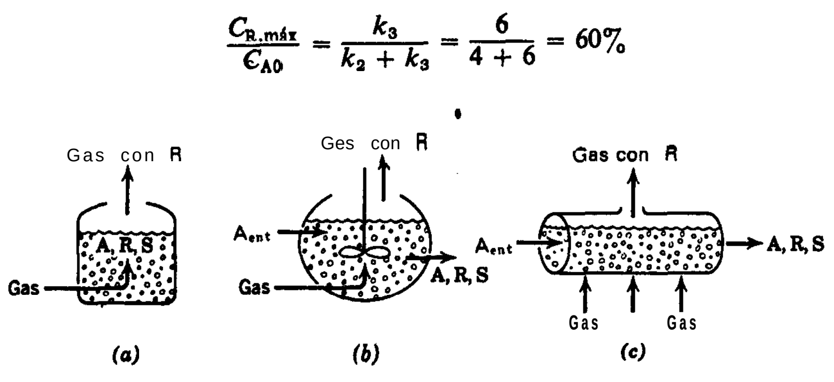


Fig. 13-16. Reacción extractiva con liquido en (a) sistema discontinuo (b) flujo en mezcla completa (c) flujo en pistón. En el liquido se efectúa la reacción $A \rightarrow R \rightarrow S$; el gas es la fase nueva.

Para hacer aún más favorable la distribución del producto podemos disminuir la temperatura del reactor de modo que $k_1 = 0{,}1$, $k_2 = 0{,}4$, mientras que k_3 permanece constante, con lo cual:

$$\frac{C_{R,\,máx}}{C_{A0}} = \frac{6}{6 + 0{,}4} = 94\%$$

Este ejemplo muestra claramente el gran aumento que puede lograrse en la distribución del producto cuando un sistema homogéneo se transforma en heterogéneo.

No resulta difícil extender estas consideraciones a otras estequiometrías y a otros casos en los que tanto A como R sean solubles en la nueva fase; en los problemas 13-30 a 13-32 se plantean algunos de estos casos. La polimerización en emulsión es una reacción industrial importante en la que se utilizan estos principios.

Considerando las enormes ventajas que esto representa, es sorprendente que se haya prestado tan poca atención a este tipo de operaciones. En general, cuando en una reacción múltiple nos encontramos con una distribución poco favorable del producto deberíamos considerar siempre la posibilidad de poner en contacto el sistema reaccionante homogéneo con una nueva fase. En este caso deberían estudiarse las relaciones de equilibrio entre fases (solubilidades o presiones de vapor) para saber si este nuevo método de contacto mejora la distribución del producto.

Cuando las dos fases son un gas y un líquido la operación se denomina ***destilación reactiva,*** y cuando ambas son líquidas se llama ***reacción extractiva.***

OBSERVACIONES

En este capítulo hemos esbozado el problema complejo de los métodos de contacto entre dos fluidos. Se pueden hacer varias extensiones de este estudio. En una gran área se consideran otras formas de la velocidad para reacciones simples y simultáneas, y el análisis de reacciones múltiples tales como fermentaciones [véase Aiba *y* col. (1965)] y polimerizaciones, que representan problemas difíciles pero extremadamente importantes.

Otra extensión amplía los procedimientos de diseño a sistemas en los que cantidades significativas de A y B que no han reaccionado están presentes en ambas fases, a sistemas en los que la reacción se efectúa en ambas fases, y a reacciones lentas en las que ha de tenerse en cuenta la resistencia al transporte de materia (caso cinético G). Trambouze *y* col. (1961 ***a, b***) han logrado significativos avances en este campo.

Finalmente, es necesario investigar con más detalle y sistematizar los numerosos aspectos de las reacciones extractivas. Todavía no se ha hecho nada en este campo.

REFERENCIAS

Ahluwalia, M. S., M. S. Thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago, 1967.
—, y Levenspiel, O., Can. *J. Chent. Eng., 46, 443 (1968).*
Aiba, S., Humphrey, A. E., y Millis, N. F., *Biochemical Engineering*, Academic Press, New York, 1965.
Astarita, G., *Mass Transfer with Chemical Reaction*, Elsevier, Amsterdam, 1967.
Danckwerts, P. V., *Gas-Liquid Reactions*, McGraw-Hill, New York, 1970.
Danckwerts, P. V., *Trans. Faraday Sor., 46, 300* (1950); *A.I.Ch.E. Journal, 1, 456 (1955).*
Hatta, S., *Technol. Repts. Tôhoku Univ.*, 10, 119 (1932), de Sherwood y Pigford (1952).
Higbie, R., *Trans. A.I.Ch.E., 31, 365 (1935).*
Jenney, T. M., *Chem. Eng., 62, 198* (Dic. 1955).
Kramers, H., y Westerterp, K. R., *Elements of Chemical Reactor Design ond Operations*, Netherlands University Press, Amsterdam, 1963.
Lewis, W. K., y Whitman, W. G., *Ind. Eng. Chem.*, 16, 1215 (1924).
Sherwood, T. K., y Holloway, F. A. L., *Trans. A.I.Ch.E., 36,* 21 (1940).
—, y Pigford, R. L., *Absorption and Extraction*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1952.
Teller, A. J., *Chem. Eng., 67,* 1 ll (Julio ll, 1960).
Trambouze, P., *Chem. Eng. Sci.*, 14, 116 (1961a); con Trambouze, M. T., y Piret, E. L., *A.I.Ch.E. Journal,* 7, 138 (1961b).
van Krevelens, D. W., con Hoftijzer, P., y van Hooren, C. J., *Rec. Trav. Chim., 67, 563, 587,* 133 (1948); *Chem. Eng. Sci., 2,* 145 (1953).

PROBLEMAS

Están agrupados del modo siguiente:

Problemas I-II. Cinética gas-líquido.
Problemas 12-18. Diseño de torres.
Problemas 19-28. Reactores discontinuos y en etapas múltiples.

13-1. Ha de separarse CO, de aire por contacto con agua en contracorriente a 25 “C.

a) ¿Cuáles son las resistencias relativas de las películas gaseosa y líquida?

b) ¿Cuál será la forma más sencilla de la ecuación de velocidad a emplear para el diseño de la torre ?

c) ¿Puede esperarse que resulte adecuada la absorción con reacción química para esta operación? ¿Por qué?

Para el CO, entre el aire y el agua encontramos los siguientes datos en la bibliografía:

$$k_g a = 80 \text{ mol/(hr)(litro)(atm)}$$
$$k_l a = 25/\text{hr}$$
$$H = 30 \text{ atm. lit/mol}$$

13-2. Se proyecta emplear una disolución de NaOH para aumentar la separación del CO, del aire a 25 "C; (véanse los datos del problema anterior).

a) Indíquese la forma adecuada de ecuación de velocidad a emplear cuando p_{CO_2} = 0,01 atm y la disolución de NaOH es 2 N.

6) ¿Cuánto puede aumentarse la absorción con respecto a la absorción física en agua pura? Supóngase que la reacción es instantánea y esta representada por:

$$CO_2 + 2OH^- = H_2O + CO_3^{--}$$

13-3. Repítase el problema anterior para p_{CO_2} = 0,2 atm y una disolución de NaOH 0,2 N.

13-4. Una corriente gaseosa a 20 atm contiene SH_2 (0,1 %) que ha de absorberse a 20 °C en una disolución que contiene 0,25 mol/litro de metanolamina (MEA). Indíquese la forma de la ecuación de velocidad que ha de aplicarse en estas condiciones, y cuánto aumenta la velocidad de absorción con respecto a la absorción física en agua pura.

Datos. El SH_2 y la MEA reaccionan del modo siguiente:

$$H_2S + RNH_2 = HS^- + RNH_3^+$$

y como se trata de una reacción de neutralización ácido-base podemos considerar que es irreversible e instantánea. También se dispone de los siguientes datos (Dackwerts, 1970):

$$k_{Al}a = 0{,}030/\text{seg}$$
$$k_{Ag}a = 6 \times 10^{-5}\ \text{mol/cm}^3 \cdot \text{seg} \cdot \text{atm}$$
$$\mathscr{D}_{Al} = 1{,}5 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{seg}$$
$$\mathscr{D}_{Bl} = 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{seg}$$
$$H_A = 0{,}115\ \text{atm} \cdot \text{litro/mol} \text{ — para } SH_2 \text{ en agua}$$

13-5. Considérese un gas muy soluble en agua, como el amoniaco, para el cual a 10 °C

$$H \approx 0{,}01\ \text{atm} \cdot \text{litro/mol}$$

Considtrense también gases ligeramente solubles, como monóxido de carbono, oxigeno, hidrógeno, metano, etano, óxido nítrico, y nitrógeno, para los cuales

$$H \approx 1000\ \text{atm} \cdot \text{litro/mol}$$

Para la absorción física de los gases muy solubles y ligeramente solubles en agua, suponiendo que no hay reacción:

a) ¿Cuáles son las resistencias relativas de las películas gaseosa y líquida?

b) ¿Qué resistencia controla el proceso de absorción?

c) ¿Qué forma de ecuación de velocidad ha de emplearse en el diseño para estos dos casos?

d) ¿Cómo afecta la solubilidad de los gases ligeramente solubles a su velocidad de absorción en agua?

e) ¿En qué caso (gas ligeramente soluble o muy soluble) la reacción química será más útil para acelerar el proceso y por que?

Para efectuar las estimaciones de este problema empléense los órdenes de magnitud de k_l y k_g dados en este capitulo.

13-6. Considérese la absorción de una base A en agua, en una columna de relleno. En un punto en el que el gas es absorbido por agua pura la velocidad global basada en la unidad de volumen de torre viene dada por:

$$-r_A = (-r_A'')a = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = K_{Ag}ap_A$$

siendo $K_{Ag}a$ el coeficiente global basado en la unidad de volumen de la torre.

a) Supongamos ahora que para favorecer la absorción se le añade al agua el ácido B. Suponiendo que la reacción es instantánea, indíquese cómo variar8 $K_{Ag}a$ con la concentración del ácido, representando $K_{Ag}a$ frente a la concentración del ácido. Indíquese también cómo esta representación permitirá estimar los coeficientes individuales de transporte de materia para la absorción física.

b) Sherwood y Holloway (1940) determinaron los datos siguientes para la absorción de amoniaco en soluciones ácidas de distintas concentraciones a 25 “C:

$K_{Ag}a$, mol/(h)-(litro).(atm)	300	310	335	350	380	370
Normalidad del ácido	0,4	1,0	1,5	2,0	2,8	4.2

A partir de estos datos determínese la contribución de la película gaseosa (en %) a la resistencia global al transporte de materia en la absorción física del amoniaco en el aire.

13-7. Para la absorción de A en un reactante B, experimentos previos efectuados en un doble reactor de mezcla completa utilizando una determinada relación de volúmenes, área de interfase, y velocidad de agitación, condujeron a:

$$\frac{dN_A}{dt} \propto p_A C_B$$

a) ¿Qué régimen cinético sugieren estos resultados?

b) Si es posible más de un régimen, ¿qué experiencias adicionales serán necesarias para distinguirlos?

13-8. Repltase el problema anterior con la siguiente modificación: La velocidad viene dada por:

$$-r_A'' \propto \frac{p_A C_B}{\text{const.} + C_B}$$

13-9. El doble reactor de mezcla completa de la Fig. 13-3 se utilizó para estudiar la cinética de absorción de A en una disolución reactiva. La reacción es bastante rápida y su estequiometría viene dada por:

$$A(\text{gas}) + B(\text{líquido}) \rightarrow \text{producto}$$

En una experiencia determinada, a 15,5 °C y 1 atm, y con un área de interfase gas-líquido de 100 cm*, se obtuvieron los siguientes resultados:

Gas a la entrada:	$p_A = 0{,}5$ atm, v = 30 cm³/min
Gas a la salida:	v = 15,79 cm³/min
Líquido de entrada:	$C_B = 0.20$ mol/litro, v = 5 cm³/min

Calcúlese, para esta experiencia:

a) C_B a la salida del reactor.
6) La velocidad de absorción.
c) La velocidad de reacción.

13-10. La absorción del componente A gaseoso en una disolución acuosa del reactivo B se ajusta a la estequiometria:

$$A(\text{gas}) + B(\text{líquido}) \rightarrow \text{producto}$$

Las difusividades de A y B en agua son iguales y el coeficiente de distribución de A entre las fases es

$$H_A = 2{,}5 \text{ atm} \cdot \text{litro/mol}$$

Se han hecho una serie de experiencias en el doble reactor de mezcla completa de la Fig. 13-3 con un área de interfase de 100 cm*. Las alimentaciones y los flujos se han ajustado de modo que las condiciones en el reactor y las velocidades calculadas son las siguientes:

Experiencias	p_A, atm	C_B, mol/cm³	$-r_A$, mol/seg · cm'
1	0,05	10×10^{-6}	15×10^{-6}
2	0,02	2×10^{-6}	5×10^{-6}
3	0.10	4×10^{-6}	22×10^{-6}
4	0,01	4×10^{-6}	4×10^{-6}

¿Qué puede deducirse sobre las velocidades y regimenes para esta absorción y reacción?

13-11. Se utiliza el doble reactor de mezcla completa de la Fig. 13-3 para estudiar la cinética de una reacción en suspensión, en la que el liquido que contiene en suspensión las partículas de

catalizador y una concentración elevada del reactante B, se pone en contacto con el reactivo gaseoso puro A a 1 atm. Cuando el volumen del líquido es de 200 cm^3 se. obtienen los siguientes resultados :

Experiencias	Área de interfase gas-líquido, cm'	g cat / cm' líquido	Velocidad basada en el área de interfase $-r''_A$
1	10	0.1	10
2'	10	OS	25
3	50	0,1	2,5
4	50	0,5	10

Sabiendo que la etapa química en la superficie del catalizador es rápida, dedúzcase una expresión para la velocidad de reacción basada en la unidad de volumen de suspensión, e indíquese si hay una resistencia controlante.

13-12. Considérese la reacción infinitamente rápida de los ejemplos 13-1 a 134. Si se aumenta la concentración del ácido en el líquido absorbente se alcanza un punto a partir del cual un aumento posterior de la concentración del ácido no se traducir& en un aumento de la velocidad global de transporte de materia y en una disminución de la altura de la torre. Calcúlese esta concentración mínima para la velocidad máxima de transporte.

13-13. Repítanse los ejemplos 13-1 y 1'3-2 empleando flujos en corriente directa a través de la torre.

13-14. Repítanse los ejemplos 13-3 y 13-4 empleando flujos en corriente directa a través de la torre.

13-15. Repltase el ejemplo 13-2 empleando un ácido diluido de concentración

$$C_B = 3.2 \text{ mol/m}^3$$

13-16. Una impureza A contenida en un gas ha de reducirse desde el 1 % hasta 2 ppm, por contacto en contracorriente con un líquido que contiene un reactante de concentración $C_B = 3,2 \text{ mol/m}^3$.

$$k_{Ag}a = 32\ 000 \text{ mol/h . m}^3 \text{ atm}$$
$$k_{Al}a = k_{Bl}a = 0,5/\text{h}$$
$$L = 7 \times 10^5 \text{ mol/h} \cdot \text{m}^2$$
$$G = 1 \times 10^5 \text{ mol/h . m}^2$$
$$H_A = 1,125 \times 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$$
$$C_T = 56\ 000 \text{ mol/m}^3$$

La reacción A + B → productos es rápida:

a) Calcúlese la altura necesaria de torre.

b) ¿Qué recomendaciones hemos de hacer (sobre la concentración del reactante en fase liquida) que puedan ser susceptibles de mejorar el proceso?

c) ¿Qué concentración de entrada de B dará la altura mínima de torre? ¿Cuál es esta altura?

13-17. El SH_2 contenido en un gas se reduce desde el 1 % hasta menos de 1 ppm por contacto, en una torre de relleno, con una disolución acuosa que contiene 0,25 mol/litro de metanolamina (MEA). Calcúlese una relación adecuada de L/G a emplear y la altura de torre necesaria.

Duros: El SH_2 y la MEA reaccionan del modo siguiente:

$$H_2S + RNH_2 \rightarrow HS^- + RNH_3^+$$

y como se trata de una reacción de neutralización ácido-base puede considerarse irreversible e instantánea.

Para el flujo de gas puede tomarse el valor:

$$G = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{seg}$$

Pueden emplearse también los valores siguientes de Danckwerts (1970):

$$k_{Al}a = 0{,}03 \text{ seg}$$
$$k_{Ag}a = 6 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{seg} \cdot \text{atm}$$
$$\mathcal{D}_{Al} = 1{,}5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{/seg}$$
$$\mathcal{D}_{Bl} = 10^{-5} \text{ cm}^2\text{/seg}$$
$$H_A = 0{,}115 \text{ lit} \cdot \text{atm/mol — para } H_2S \text{ en agua}$$

13-18. Supóngase que se alcanza la conversión del 50 % de benceno a monoclorobenceno operando con flujo en pistón en contracorriente y empleando como alimentación cloro y benceno puros, $L'/G' = 1$ (véase el ejemplo 13-5). ¿Cuánto puede aumentarse la conversión si la altura de la torre se duplica? Supóngase que no se efectúa ninguna reacción lateral.

13-19. En un reactor de mezcla completa de 100 litros se efectúa la reacción de A que entra en una corriente acuosa ($C_{A0} = 1{,}5$ mol/litro, $v_A = 2$ litros/minuto) con B que entra en una corriente orgánica ($C_{B0} = 1{,}0$ mol/litro, $v_B = 4{,}5$ litros/minuto). El 20 % del volumen del reactor esta ocupado por la fase acuosa y el resto por la organica, y en estas condiciones la velocidad de reacción es pequeña y viene dada por:

$$-\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = \left(0{,}4 \frac{\text{litro}}{\text{mol} \cdot \text{min}}\right) C_A C_B$$

a) Calcúlense las conversiones fraccionales de A y B en el reactor a partir de las gráficas de este capítulo.

b) Calcúlense las conversiones a partir de las ecuaciones de diseño para reactores de mezcla completa y comparense las soluciones con las del apartado *a*).

13-20. Repítase el problema 13-19 con la siguiente modificación: el 80 % es fase acuosa y el 20 % orgánica. Supóngase también que la reacción se efectúa solamente en la fase orgánica.

13-21. Si el reactor de 100 litros del problema anterior se sustituye por dos reactores de mezcla completa de 50 litros, calcúlese la composición de las corrientes de salida:

a) para flujo en contracorriente,
b) para flujo en corriente directa.

13-22. Cuando se ponen en contacto en contracorriente dos sustancias inmiscibles A y B en dos reactores de mezcla completa del mismo tamaño la conversión global de A es del 90 % y la de B del 60 %. Calcúlese la conversión entre etapas.

13-23. En un reactor discontinuo de 10 litros se introducen las sustancias inmiscibles A y B, y al cabo de 1 h se encuentra que la conversión de A es del 98 %. Determínese el valor del coeficiente cinético en la expresión de la velocidad.

$$-\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = k_t C_A C_B$$

Para la fase A: $C_{A0} = 1$ mol/lit, $V_A = 6$ lit
Para la fase B: $C_{B0} = 2$ mol/lit, $V_B = 4$ lit

13-24. En un sistema reactor de 3 etapas en contracorriente reaccionan las sustancias inmiscibles A y B. Las corrientes de alimentación son:

Para A: $C_{A0} = 2$ mol/lit, $v_A = 100$ lit/h
Para B: $C_{B0} = 2{,}5$ mol/lit, $v_B = 120$ lit/h

Para la relación de volúmenes previsto entre las fases la velocidad de reacción viene dada por

$$-\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = \left(2{,}76 \frac{\text{lit}}{\text{mol}\cdot\text{h}}\right) C_A C_B$$

Calcúlese la magnitud de las etapas para alcanzar la conversión del 95 % del reactante A.

13-25. Los reactantes A y B se encuentran en fases separadas. Para una alimentación equimolar de A y B en contracorriente en un sistema de tres reactores se alcanza una conversión de 99 % de A.

a) **Calcúlese** cuánto puede aumentarse la producción si se **añade** un cuarto reactor al sistema de tres reactores, conservando la misma conversión.

b) Calcúlese la conversión que se alcanza en cada unidad e indíquense en un esquema las composiciones de los fluidos que salen de cada unidad.

13-26. En el sistema de los tres reactores del problema anterior:

a) Indíquese el efecto sobre la **producción,** si el caudal total se mantiene constante y C_{B0} aumenta un 50 %, de tal modo que entran al sistema 1,5 moles de B/mol de A.

b) Represéntese en un esquema las composiciones de los fluidos que salen de cada unidad.

1337. En un mezclador-sedimentador se ponen en contacto y reaccionan dos fluidos. La fase continua consta de reactante puro A que es muy poco soluble en la fase B' que contiene al reactante B. La **reacción** es lenta y se efectúa solamente en la fase dispersa de acuerdo con:

$$A + B \rightarrow \text{producto}; \qquad -\frac{1}{V_{\text{dispersa}}}\frac{dN_A}{dt} = kC_A C_B$$

El componente A puro se recicla continuamente, y los productos de reacción se mantienen en la fase dispersa.

a) Suponiendo flujo en mezcla completa en el mezclador y despreciando el tiempo de permanencia en el sedimentador, dedúzcase una **expresión** para la **concentración** de B en la corriente de salida del mezclador-sedimentador en función de $\bar{t}_B$, k, C_{B0}, y la **concentración** constante de A en la fase dispersa.

b) Calcúlese el coeficiente cinético para la reacción (en moles, litro. minuto), a partir de los siguientes datos experimentales:

Caudal de la fase B' = 0,2 cm³/seg

Fracción de fase dispersa en el reactor = 24 %

Volumen de fluido en el reactor = 1500 cm³

Concentración de A en la fase dispersa = $2{,}7 \cdot 10^{-5}$ mol/litro

Concentración de B en la fase dispersa que entra al reactor = 0,02 mol/litro

Concentración de B en la fase dispersa que sale del reactor = 0,0125 mol/litro

13-28. Indíquese si es más eficaz el flujo en **pistón** en corriente directa o en contracorriente, para una reacción lenta entre A y B que inicialmente se encuentran en fases diferentes. La **cinética** es de segundo orden y se ajusta a la ec. (13-53). Comprobar esta conclusión por comparación de los volúmenes de reactor empleados para alcanzar una **conversión** del 99 % del reactante limitante, empleando: *a)* alimentación equimolar; *b)* **alimentación** constituida por 1,3 moles de B/mol de A, y c) un gran exceso de B.

13-29. Supóngase que la **reacción** sucesiva en fase liquida de A para dar R y para dar S se efectúa en un reactor discontinuo (o de flujo en **pistón),** y supóngase **también** que R se puede separar siemore por medio de un gas que borbotea a **través** del líquido (véase la Fig. 13-16 a). Por consiguiente, con **cinética** lineal directa de acuerdo con la ec. (13-63) tenemos:

$$A \xrightarrow{k_1} R \overset{k_2}{-} S$$
$$R \xrightarrow{k_3 = K_{Rl}a_l} R_{\text{nueva fase}}$$

a) Dedúzcase la expresión para el instante en que la cantidad de R es máxima.

b) A partir de esta expresión demuestrese que si $k_3 > k_1$ la reacción ha de transcurrir hasta la conversión completa para producir la cantidad maxima de R. Téngase en cuenta que en estas condiciones todo el R formado se encuentra al final en la fase gaseosa.

c) Calcúlese el rendimiento fracciona1 de R en este caso.

13-30. Repítase el problema 13-29 para un sistema de contacto de reactor con burbujeo en el que pasa el líquido en flujo en mezcla completa (véase la Fig. 13-16 *b*).

1331. La reacción elemental homogénea en serie-paralelo:

$$A \xrightarrow[k_1 = 1 \text{ litro/mol·min}]{+B} R_{\text{deseado}} \xrightarrow[k_2 = 8 \text{ litros/mol·min}]{+B} S$$

se efectúa en un reactor discontinuo en el que $C_{A0} = 1$ mol/litro, y $C_{B0} = 10$ mol/litro.

a) Calcúlese $C_{R,\,máx}/C_{A0}$ en el reactor discontinuo.

Supóngase que R es el único componente de la reacción con una presión de vapor significativa. Supóngase también que cuando el gas burbujea vigorosamente a través del reactor el coeficiente de transporte gas-líquido para R es:

$$K_{Rl}a_l = 80 \text{ min}^{-1}$$

b) Calcúlese. Ca, $_{máx}/C_{A0}$ en el reactor en estas condiciones.

c) Si C_{B0} disminuye desde 10 hasta 1 mol/litro calcúlese la variación de $C_{R,\,máx}/C_{A0}$ del apartado *b*).

d) Si la temperatura disminuye de modo que $k_1 = 0{,}3$ y $k_2 = 1$ mientras que $K_{Rl}a_l$ permanece constante, calcúlese la variación de $C_{R,\,máx}/C_{A0}$ del apartado *b*).

14

Rcaccioncs catalizadas por sólidos

Se ha comprobado que la velocidad de un gran número de reacciones esta afectada por la presencia de sustancias que no son los reactantes originales ni los productos finales de la reacción. Estas sustancias, llamadas catalizadores, pueden retardar las reacciones, en cuyo caso se denominan catalizadores negativos, o aumentar su velocidad, llamándose entonces catalizadores positivos. Los catalizadores pueden ser sólidos o fluidos; cuando son fluidos el diseño es directo y se ha estudiado en los capítulos correspondientes a los sistemas fluidos. En estos dos últimos capítulos consideramos reacciones en las que el catalizador es un sólido. En este capítulo se estudian los catalizadores cuya eficacia no varía con el tiempo ni con el uso, y en el capítulo siguiente se extiende este estudio a los catalizadores cuya eficacia varía con el tiempo 0 con el uso.

Las reacciones catalizadas por sólidos generalmente implican rupturas o uniones de alta energía y juegan un papel importante en muchos procesos industriales, como, por ejemplo, en la producción del metanol, amoníaco, ácido sulfúrico, y varios productos petroleoquímicos. Consideremos una fracción del petróleo natural; como está formado por una mezcla de muchos componentes, principalmente hidrocarburos, su tratamiento en condiciones extremas conducirá a una variedad de cambios que se efectúan simultfineamente, dando lugar a una serie de compuestos, unos deseables y otros no. Aunque frecuentemente un catalizador puede hacer variar la velocidad de las reacciones en miles o millones de veces también se encuentra, para muchas reacciones, que la característica más importante de un catalizador *es su selectividad.* Entendemos por selectividad la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de ciertas reacciones, muchas veces la de una reacción determinada, no afectando a las demás. De este modo, en presencia de un catalizador adecuado pueden obtenerse productos que contengan predominantemente las sustancias deseadas a partir de una alimentación determinada.

Seguidamente hacemos algunas indicaciones de tipo general, sobre los catalizadores.

1. No se conoce bien el modo de seleccionar un catalizador para promover una reacción específica; por consiguiente, en la práctica se necesita realizar una amplia serie de ensayos para lograr un catalizador satisfactorio.

2. La reproducción de la constitución química de un buen catalizador no es una garantía de que el sólido obtenido tenga actividad catalítica.

3. La característica anterior, nos sugiere que lo que imprime actividad catalítica a una sustancia es su estructura física o cristalina. Esta afirmación está reforzada por el hecho de que calentando un catalizador por encima de una temperatura crítica determinada puede perder su actividad, a veces para siempre. En consecuencia, la investigación actual sobre catalizadores esta centrada fundamentalmente en la estructura de la superficie de los solidos.

4. Para explicar la acción de los catalizadores se admite que las moléculas reaccionantes se están modificando de algún modo, energetizándose, o formando productos intermedios en las regiones próximas a la superficie del catalizador; se han propuesto varias teorías para explicar los detalles de este comportamiento. En una de las teorías se supone que el producto intermedio es como una asociación de una molécula de reactante con una región de la superficie; es decir, las moléculas están ligadas de algún modo a la superficie. En otra teoría, se supone que las moléculas se mueven en el entorno próximo a la superficie y están bajo la influencia de las fuerzas de superficie; de acuerdo con esta teoría las moléculas son móviles aunque están modificadas por las fuerzas de superficie. En una tercera teoría se supone que se forma un complejo activado (un radical libre) en la superficie del catalizador; después este radical libre se mueve hacia el seno de la corriente gaseosa provocando una cadena de reacciones con nuevas moléculas antes de ser finalmente destruido. En contraste con las dos primeras teorías, que consideran que la reacción tiene lugar en las inmediaciones de la superficie, esta tercera teoría considera a la superficie del catalizador como un simple generador de radicales libres, verificándose la reacción en el seno del gas.

5. De acuerdo con la teoría del estado de transición, el catalizador reduce la barrera de energía potencial, que ha de sobrepasarse para que los reactantes puedan formar productos. Hemos visto en el capítulo 2 que esta disminución de energía esta reflejada en la correspondiente disminución de la energía de activación para la reacción, y en consecuencia, en un aumento de la velocidad de reacción. En la Figura 14-1 se muestra este descenso en la barrera de energía.

6. Aunque un catalizador puede aumentar la velocidad de una reacción, nunca determina el equilibrio o punto final de una reacción, que esta regido solamente por la termodinámica. Es decir, con o sin catalizador, la constante de equilibrio para la reacción es siempre la misma.

7. Como la superficie sólida es la responsable de la actividad catalítica, se ha de procurar que los catalizadores tengan una gran superficie fácilmente accesible en materiales de fácil manejo. Por diferentes métodos pueden obtenerse áreas de superficie activa del tamaño de campos de fútbol por cm^3 de catalizador.

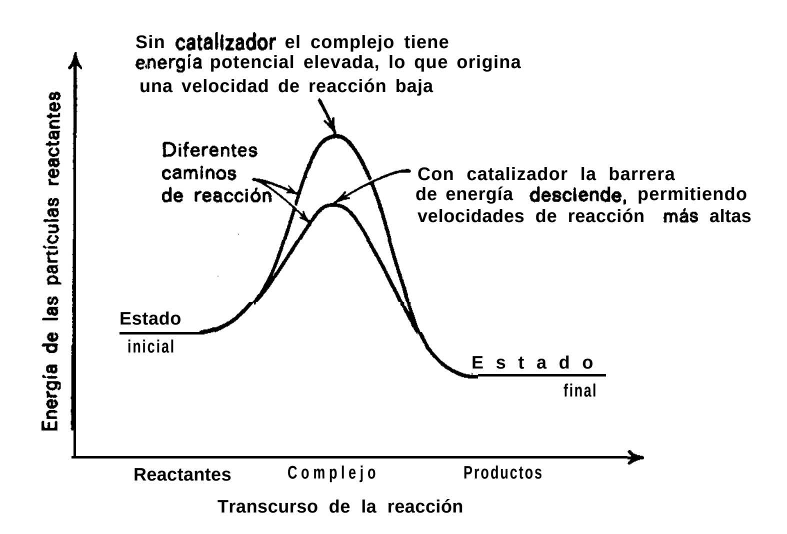


Fig. 14-1. Representación de la acción de un catalizador

Aunque hay muchos problemas referentes a los catalizadores sólidos, consideraremos sólo los diferentes aspectos sobre el modo de actuar el catalizador, en cuanto a su influencia en la forma y desarrollo de las ecuaciones de velocidad necesarias para el diseño. Supondremos, simplemente, que disponemos de un catalizador determinado, con ciertas propiedades catalíticas con las que se promueve una reacción específica. Hemos de evaluar el comportamiento cinético de los reactantes en presencia de esta sustancia, y después emplearemos esta información para el diseño.

Nuevamente, como en las reacciones heterogéneas no catalizadas, seguiremos un procedimiento de dos etapas: determinar la cinética de la reacción, y emplear esta información para el diseño.

ECUACIÓN DE VELOCIDAD

En las reacciones en fase gaseosa catalizadas por sólidos, la presencia de la superficie catalítica en las proximidades de las moléculas de un gas reactivo, hace que se efectúe la reacción. Con pastillas de catalizador poroso. la reacción transcurre en toda la interfase gas-sólido, tanto en la superficie exterior como dentro de los poros de la pastilla. Para estos sistemas la representación que más se ajusta al comportamiento real considera que la reacción se efectúa en una extensión mayor o menor a través de la pastilla de catalizador. Este comportamiento no concuerda con el modelo de núcleo sin reaccionar, con un frente de reacción defi-

nido y móvil y que se utiliza para representar las reacciones gas-sólido no ca das del Capítulo 12.

En la deducción de las expresiones de velocidad para reacciones cata han de tenerse en cuenta los distintos procesos que pueden ofrecer resistenci reacción. Para una sola partícula de catalizador poroso, podemos representar procesos del modo siguiente:

Resistencia de la película gaseosa. Los reactantes han de difundirse el seno del fluido hasta la superficie exterior del catalizador.

Resistencia a la difusión en los poros. Como el interior de la pastilla un área mucho mayor que la superficie exterior, la mayor parte de la re tendrá lugar dentro de la propia pastilla. Por consiguiente, los reactantes h desplazarse hacia su interior a través de los poros.

Resistencia en la superficie. En su desplazamiento las moléculas reac han de ligarse en algún punto a la superficie del catalizador donde reacc para dar productos, que después se liberan a la fase fluida dentro de los p

Resistencia a la djiiidn de los productos en los poros. Los productos s funden después hacia el exterior de la pastilla.

Resistencia de la película gaseosa para los productos. Los productos se m después desde la salida de los poros del catalizador hasta el seno de la cor gaseosa.

Resistencia al flujo de calor. Para las reacciones rápidas que van acom das de gran desprendimiento o absorción de calor, el intercambio de calor en la de reacción puede no ser lo suficientemente rápido para que la pastilla se tenga en condiciones isotérmicas. Si ocurre esto, la pastilla se enfriará o se C tará, lo que puede afectar grandemente a la velocidad. Por consiguiente, la tencia a la transmisión del calor a través de la película gaseosa o dentro pastilla puede influir sobre la velocidad de reacción.

Estudiaremos mas adelante estos efectos caloríficos. En primer lugar, co deramos solamente las resistencias al transporte de materia; también aquí, al que en los sistemas heterogéneos de los Capítulos 12 y 13, puede no ser nece tener en cuenta simultáneamente todos estos términos. Frecuentemente, las últimas etapas pueden despreciarse o incluirse en los dos primeros terminos. ejemplo, cuando no hay variación en el número de moles durante la reacción difusión de los productos hacia fuera puede tenerse en cuenta simplemente con derando la interdifusión equimolar del reactante en los poros, en lugar de con derar la difusión del reactante a través de un fluido estancado.

Considerando solamente el movimiento de los reactantes a través de un solo poro idealizado del catalizador, hemos de tener en cuenta tres resistencias, como se muestra en la Fig. 14-2; como estas resistencias no están todas en serie o en paralelo no pueden emplearse aquí los métodos sencillos de combinación de resistencias indicados en el capítulo ll. En la Fig. 14-2 vemos que las etapas de resistencia

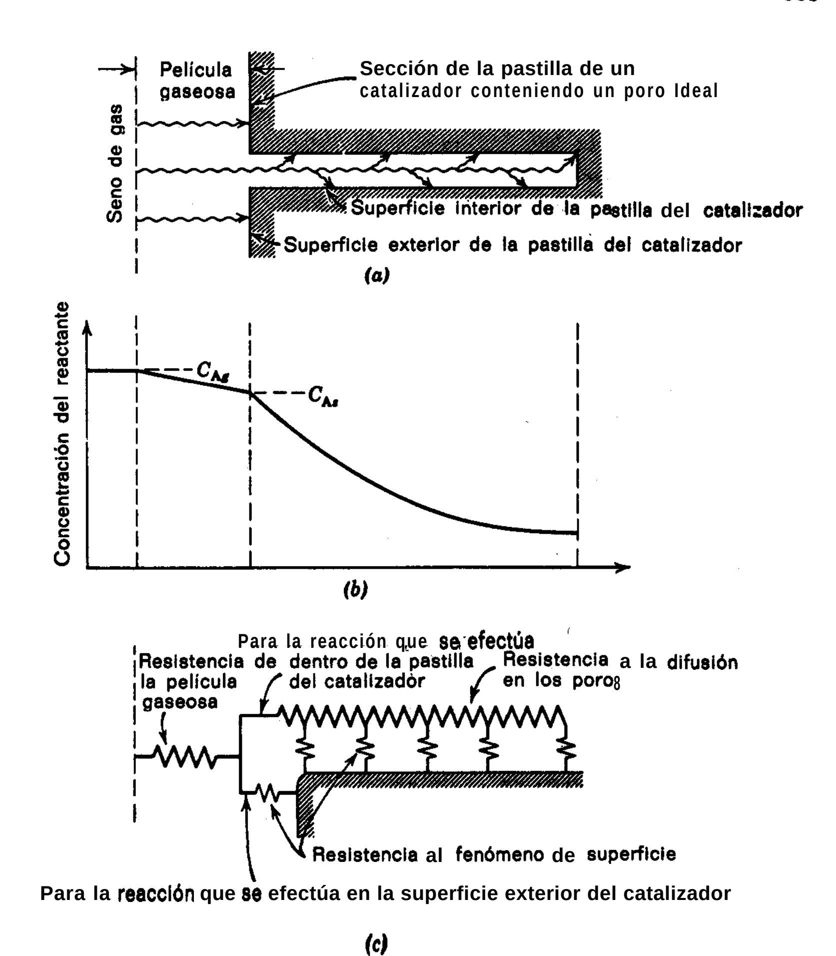


Fig. 14-2. Modelo de reacción continua para un catalizador poroso: (a) Esquema de un poro de catalizador. (b) Concentración de los reactantee en loe alrededores de un poro. (c) Analogía eléctrica de un poro

en la película y en la superficie están interrelacionadas en serie, y que la etapa de difusión en los poros es la que conduce a complicaciones ya que no esta relacionada de modo sencillo con las otras etapas. En consecuencia, las resistencias de la película y de reacción en la superficie pueden considerarse separadamente, mientras que la resistencia a través de los poros no puede considerarse nunca independientemente.

Vamos a estudiar ahora las distintas formas de la ecuación de velocidad cuando es grande o dominante una de las resistencias con respecto a las otras.

La película gaseosa como etapa controlante

Cuando la resistencia de la película gaseosa es mucho mayor que la de difusión en los poros o la de los fenómenos de superficie, la velocidad de reacción está limitada por el flujo de reactante hasta la superficie, regido por el coeficiente de transporte de materia k_g entre el gas y el sólido. La velocidad basada en la unidad de superficie externa de la partícula, S_{ext}, es:

$$-\frac{1}{L}\frac{dN_A}{dt} = k_g(C_{Ag} - C_{Ae}) \qquad (14\text{-}1)$$

siendo C_{Ag} la concentración del reactante A en la corriente gaseosa, y C_{Ae} la concentración de equilibrio en la superficie.

Los valores de los coeficientes de transporte de materia para diferentes esquemas de contacto, pueden encontrarse en la bibliografía, generalmente como correlaciones adimensionales empíricas o semiempíricas del tipo de la ec. **(12-22).** Si la resistencia de la película gaseosa es la controlante, como suele ocurrir en las reacciones a temperatura muy elevada, la velocidad observada para la reacción global, será la misma para todas las reacciones sólido-fluido, tanto que sean catalizadas como que no lo sean.

El fenómeno de superficie como etapa controlante

Debido a la gran importancia industrial de las reacciones catalíticas se ha hecho un considerable esfuerzo en el desarrollo de teorías que pudieran constituir bases racionales para la deducción de ecuaciones de velocidad. La más útil para nuestros fines supone que la reacción tiene lugar en centros activos de la superficie del catalizador, y se admite que se presentan sucesivamente las tres etapas siguientes en la superficie:

Etapa 1. Se adsorbe una molécula en la superficie y queda ligada a un centro activo.

Etapa 2. Reacciona con otra molécula situada en un lugar adyacente (mecanismo de doble centro), con una procedente de la corriente gaseosa (mecanismo de un solo centro), o simplemente se descompone en dicho lugar (mecanismo de un solo centro).

Etapa 3. Los productos se desorben desde la superficie, con lo cual el centro activo queda libre.

Por otra parte, suponemos que existe equilibrio entre todas las especies de moléculas: reactantes libres y productos libres, reactantes ligados, productos intermedios, y productos que intervienen en estos tres procesos.

Las expresiones de velocidad deducidas a partir de los distintos mecanismos postulados son todas de la forma:

$$\text{velocidad de reacción} = \frac{(\text{término cinético})(\text{potencial o desplazamiento del equilibrio})}{(\text{termino de resistencia})} \qquad (14\text{-}2)$$

Por ejemplo, para la reacción:

$$A + B \rightleftarrows R + S, \qquad K$$

que se efectúa en presencia de material portador inerte U, la expresión de velocidad, cuando la etapa controlante es la adsorción de A, resulta:

$$-r_A'' = \frac{k(p_A - p_R p_S/K p_B)}{1 + K_{RS} p_R p_S + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_U p_U}$$

Cuando la reacción entre las moléculas de A y B que están ligadas ¿ dos centros activo adyacentes es la etapa controlante, la expresión de velocidad es:

$$-r_A'' = \frac{k(p_A p_B - p_R p_S/K)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_U p_U)^2}$$

mientras que sí la etapa controlante es la **desorción** de R, se obtiene:

$$-r_A'' = \frac{k(p_A p_B/p_S - p_R/K)}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_A p_B/p_S + K_S p_S + K_U p_U}$$

Cada mecanismo de reacción con su factor controlante tiene su correspondiente ecuación de velocidad. incluyendo cada una de tres a siete coeficientes arbitrarios: los valores K. Por razones de claridad no emplearemos estas ecuaciones; en consecuencia, no entraremos en sus deducciones hechas por Hougen y Watson **(1947)**, Corrígan (1954, **1955)**, Walas (1959) y otros.

La mayor parte de los datos de conversión **catalítica** pueden ajustarse adecuadamente en función del tiempo de contacto o tiempo espacial, mediante expresiones de velocidad de primero o n-ésimo orden, relativamente sencillas (véase Prater y Lago, 1956). En consecuencia, resulta justificado el hecho de que nos hayamos limitado a la elección de una expresión de velocidad entre las múltiples expresiones más complicadas deducidas de los mecanismos teóricos. Por consiguiente, parece lógico seleccionar la expresión **cinética** empírica más sencilla que se ajuste satisfactoriamente a los datos.

A continuación en distintos apartados, consideramos las ventajas y los inconvenientes de la utilización de ecuaciones de velocidad empíricas sencillas.

Mecanismo real y predicciones futuras. El argumento más notable en favor de la búsqueda del mecanismo real, se basa en que si determinamos un mecanismo que creemos que representa adecuadamente el comportamiento real, podemos hacer extrapolaciones a condiciones de operación nuevas y mas favorables con gran seguridad. Este argumento es poderoso; otros argumentos, tales como el que un mayor conocimiento del mecanismo dc la catálisis conducirá a la obtención de mejores catalizadores en el futuro, no le conciernen al ingeniero del diseño que-ha de emplear el catalizador específico de que dispone.

Problemática de la determinación del mecanismo. Hemos de indicar, que si una familia de curvas que representa el tipo de ecuación de velocidad correspondiente a un determinado mecanismo, se ajusta a los datos mucho mejor que otras familias, han de rechazarse los mecanismos que corresponden a estas otras familias. Teniendo en cuenta que se pueden emplear arbitrariamente un gran número de parámetros (de tres a siete) para cada mecanismo de etapa controlante, se requerirá un programa experimental muy extenso y la obtención de datos muy precisos y reproducibles (lo que ya constituye un problema complicado en sí) para la determinación de un mecanismo. Aun así, este método no es suficientemente bueno para seleccionar el mecanismo que mejor se ajuste a la realidad, incluso a los datos, debido a que las diferencias en el ajuste pueden ser tan pequeñas como para que puedan atribuirse a los errores experimentales.

En términos estadísticos estas diferencias pueden no ser significativas. Hemos de admitir que, si se ajustan bien a los datos diversos mecanismos alternativos, la ecuación seleccionada puede ser una que se ajuste bien pero no la que representa la realidad. Admitido esto no hay razón para que no empleemos siempre la más sencilla y más fácil de manejar, que se ajuste satisfactoriamente. En efecto, a menos que haya buenas razones para usar la más complicada de dos ecuaciones seleccionadas, emplearemos siempre la más sencilla de las dos, si ambas se ajustan bien a los datos. El análisis estadístico y las observaciones de Chou (1958) sobre el ejemplo del codímero en Hougen y Watson (1947), en el que se han examinado 18 mecanismos, pone de manifiesto la dificultad para la determinación del mecanismo correcto a partir de los datos cinéticos, y muestra que, aun en los programas de investigación efectuados más cuidadosamente, la magnitud del error experimental puede enmascarar fácilmente a cualquiera de las diferencias predichas por los distintos mecanismos.

Por consiguiente, no es casi nunca posible determinar cuál es el mecanismo correcto, con garantía razonable.

Inseguridad en la extrapolación. Supongamos que hemos determinado el mecanismo correcto. La extrapolación a regiones no investigadas es todavía problemática ya que pueden hacerse importantes otras resistencias, en cuyo caso varía la forma, de la ecuación global de la velocidad.

Problemática de la combinación de resistencias. Supongamos de nuevo que hemos determinado el mecanismo correcto y la ecuación de velocidad resultante

para los fenómenos de superficie. La combinación de esta etapa con cualquiera de las otras etapas de resistencia, tales como la difusión en los poros o en la película, resulta bastante impracticable. Cuando haya esta combinación, es mejor sustituir los múltiples coeficientes de la ecuación de velocidad constantes, por una expresión de velocidad equivalente de primer orden, que puede entonces combinarse con otras etapas de reacción para dar una expresión global de la velocidad.

Resumen. A partir de estas consideraciones llegamos a la conclusión de que es bastante correcto emplear la expresión de correlación de la velocidad mas sencilla que represente satisfactoriamente los datos.

Para otras observaciones referentes a la validez de la aproximación del centro activado, sugiriendo formas de ecuaciones cinéticas a emplear en el diseño de reactores y la verdadera utilidad de la teoría del centro activado, vtanse los puntos de vista opuestos presentados por Weller (1956) y Boudart (1956).

Forma de la ecuación cinética a emplear cuando el fenómeno de superficie es el controlante. A objeto de diseño, generalmente podemos ajustar satisfactoriamente los datos por una ecuación cinética de primer orden, reversible o irreversible.

$$-r_A = kC_A \quad \text{o} \quad -r_A = k(C_A - C_{Ae})$$

por una ecuación cinética irreversible de orden n,

$$-r_A = kC_A^n$$

o por una expresión simplificada sugerida por la teoría del centro activado

$$-r_A = \frac{kC_A}{1 + k_1C_A} \quad \text{o} \quad -r_A = \frac{k(C_A - C_{Ae})}{1 + k_1C_A}$$

Y

$$-r_A = \frac{kC_A}{(1 + k_1C_A)^2} \quad \text{o} \quad -r_A = \frac{k(C_A - C_{Ae})}{(1 + k_1C_A)^2}$$

y ecuaciones similares cuando está implicado más de un reactante. Expresiones cinéticas análogas se emplearán para representar los casos en los que los fenómenos de superficie son los controlantes.

Predicciones cualitativas según la teoría del centro activado. El verdadero valor de la teoría del centro activado, para el diseño, es que da una idea cualitativa de lo que puede ocurrir en la extrapolación a nuevas condiciones de operación. Imaginemos moléculas que se adsorben, reaccionan, y se desorben de la superficie. A partir de las determinaciones de adsorción sabemos que una elevación

en la presión origina un incremento en la cantidad de sustancias adsorbidas; por consiguiente, si la adsorción es la etapa que controla la velocidad, un aumento en la concentración del reactante originará un aumento en la velocidad de reacción.

Supongamos que la etapa controlante es la de desorción. Como la desorción es un proceso de equilibrio entre el centro ligado y las moléculas del producto libre, no está afectada por un aumento en la concentración de los reactantes; por consiguiente, no obtendremos aumento alguno de la velocidad al aumentar la concentración del reactante.

Cuando el factor controlante es la reacción química, podemos suponer que todos los centros activados están actuando sin cesar. Aquí pueden considerarse muchos casos: por ejemplo, consideremos la descomposición del reactante A por el mecanismo de un solo centro. Aumentando la concentración del reactante en la atmósfera que rodea la superficie, no aumentará la velocidad de reacción, porque se supone que la superficie ya está saturada de A. Consideremos nuevamente el mecanismo de doble centro para la reacción A + B $\rightarrow$ productos. Este mecanismo admite que una molécula de A en un centro, reacciona atacando a una molécula de B en un centro próximo. Ahora bien, si A se encuentra en exceso sobre la superficie, la velocidad de reacción es principalmente función de la concentración de B sobre la superficie. Aumentando C_B o disminuyendo C_A, en ambos casos se admiten más moléculas de B sobre la superficie, y por lo tanto aumenta la velocidad de reacción. Aumentando C_A inundaremos simplemente la superficie con A desplazando a B y en consecuencia disminuirá la velocidad de reacción. La Figura 14-3 resume estas conclusiones. Análogamente pueden considerarse otros casos.

Efectos de la variación' de la presión de operación. La teoría del centro activado permite predecir 10 que le puede ocurrir a la velocidad cuando extrapolamos a presiones de operación más altas o más bajas. En general, a presiones muy bajas, cuando la adsorción es la etapa controlante. tenemos esencialmente una reacción de primer orden. A presiones más altas la superficie se ira saturando cada vez más de moléculas; si éstas no reaccionan con suficiente rapidez, la reacción de superficie será la etapa controlante, dando lugar a que la velocidad descienda o se mantenga en el mismo nivel. Si los reactantes sobre la superficie reaccionan rápidamente pero los productos no se desorben tan rápidamente, la superficie irá saturándose de moléculas de producto y la desorción será la etapa controlante, en cuyo caso la velocidad de reacción se mantendrá nuevamente al mismo nivel.

El efecto de la presión sobre la velocidad de reacción predicha por la teoría del centro activado está representado en las Figs. 14-4 y 14-5, y muestra que a presiones bajas todas las reacciones se aproximan a una cinética de primer orden. A presiones más altas la velocidad se estaciona haciéndose de orden cero, o puede descender. Yang y Hougen (1950) hacen un estudio más detallado empleando datos de la velocidad inicial.

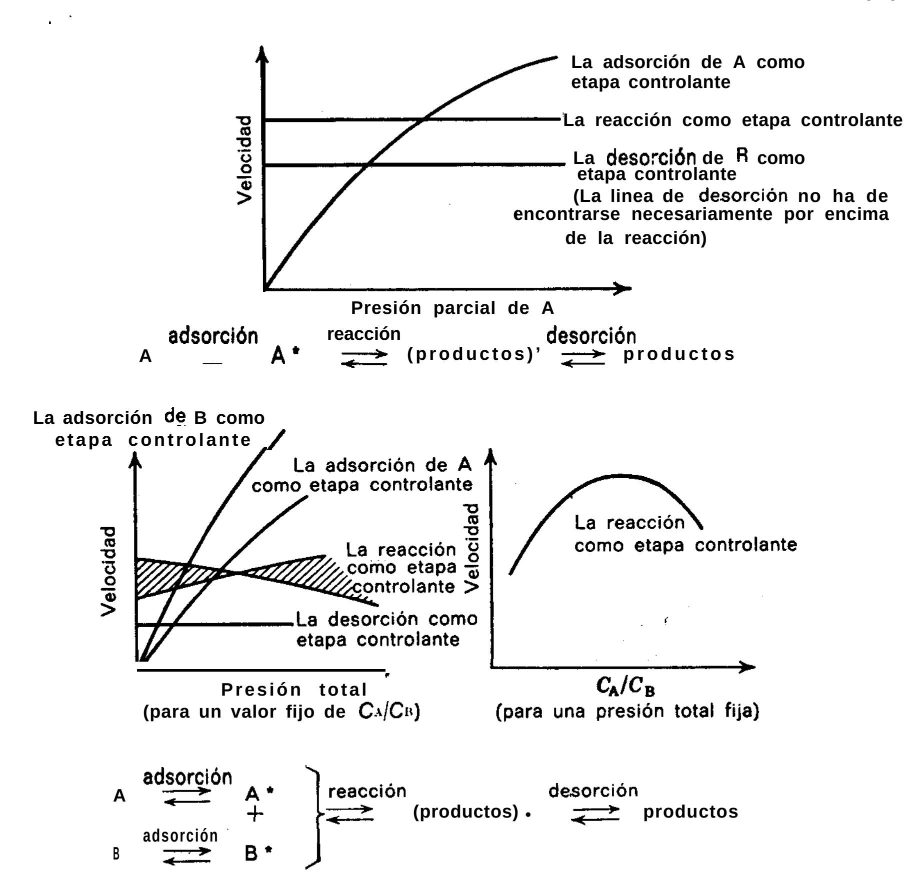


Fig. 14-3. Variación de la velocidad de reacción con la relación de reactantes y la presión total para los distintos mecanismos controlantes

Caso en que la resistencia a la difusión en los poros sea importante

Un solo poro cilíndrico, reacción de primer orden. Consideremos en primer lugar, un solo poro cilíndrico con un reactante A difundiéndose hacia el interior del poro, para la reacción de primer orden:

$$A \rightarrow \text{producto} \qquad \text{y} \qquad -\frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt} = k_s C_A$$

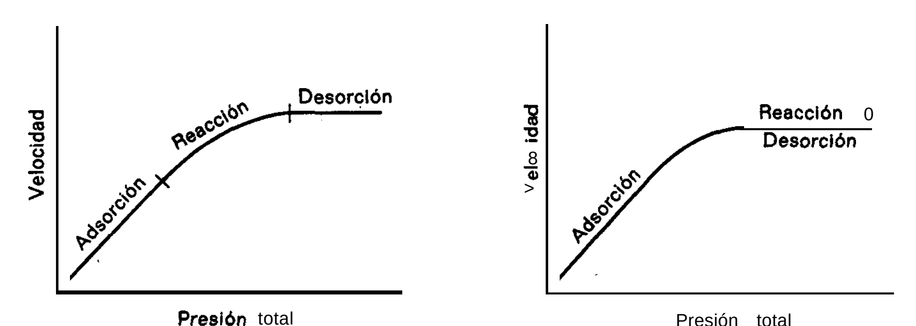


Fig. 14-4. **Variación** del **mecanismo** controlante en función de la **concentración** del reactante o de la **presión** total para la **reacción** de dos reactantes, con mecanismo de un solo centro,

$$\left.\begin{matrix} A \underset{}{\overset{\text{adsorción}}{\rightleftharpoons}} A^* \\ + \\ B \end{matrix}\right\} \xrightarrow{\text{reacción}} (\text{productos})^* \overset{\text{desorción}}{\rightleftharpoons} \text{productos}$$

y con relación de reactantes fija, o por reacción de reactantes aislados

que tiene lugar en las paredes del poro, difunditndose los productos hacia afuera del poro como se representa en la Fig. 14-6. Más adelante se estudia con más detalle este modelo.

Los caudales de entrada y de salida de las sustancias, en cualquier sección del

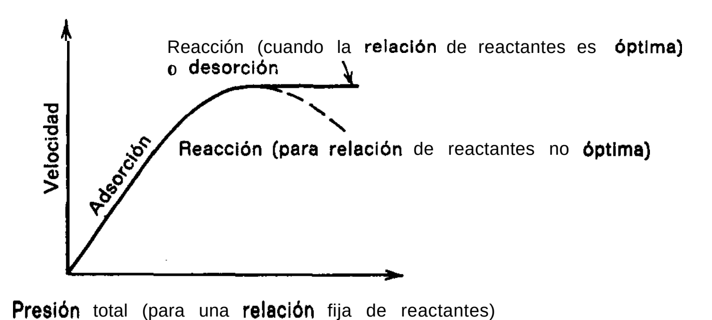


Fig. 14-5. **Cambio** en el **mecanismo** controlante para el mecanismo de doble centro:

$$\left.\begin{matrix} A \overset{\text{adsorción}}{\rightleftharpoons} A^* \\ + \\ B \overset{\text{adsorción}}{\rightleftharpoons} B^* \end{matrix}\right\} \overset{\text{reacción}}{\rightleftharpoons} R^* \overset{\text{desorción}}{\rightleftharpoons} R$$

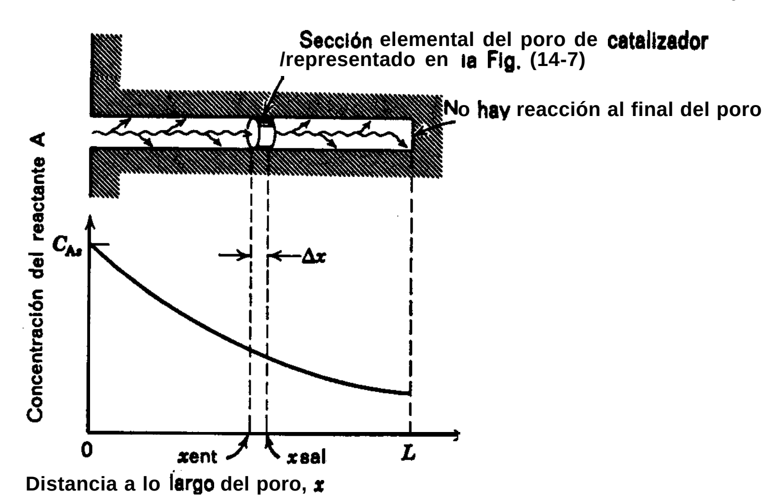


Fig. 14-6. Representación de un poro cilíndrico del catalizador.

poro. se representan en la Fig. 14-7. En régimen estacionario, un balance de materia para el reactante A en esta sección elemental, conduce! a:

$$\text{salida} - \text{entrada} + \text{desaparición por reacción} = 0 \qquad (4\text{-}1)$$

Area de sección normal- πr^2

Area lateral sobre la que se está efectuando la reacción, $S = 2\pi r \Delta x$

Flujo de entrada

$\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{\text{entrada}} = -\pi r^2 \mathscr{D} \left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{\text{entrada}}$

Radio, r

Flujo de salida

$\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{\text{salida}} = -\pi r^2 \mathscr{D} \left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{\text{salida}}$

Δx

x_{entrada} x_{salida}

Desaparición de A por reacción en la superficie $= \left(\frac{\text{velocidad de desaparición}}{\text{unidad de superficie}}\right)$ (superficie)

$= \left(-\frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt}\right)$ (superficie) $= k_s C_A (2\pi r \Delta x)$

Fig. 14-7. Balance da materia para una porción elemental de un poro de catalizador

o empleando las magnitudes representadas en la Fig. 14-7:

$$-\pi r^2 \mathscr{D}\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{\text{salida}} + \pi r^2 \mathscr{D}\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{\text{entrada}} + k_s C_A(2\pi r\,\Delta x) = 0$$

Efectuando operaciones

$$\frac{\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{\text{salida}} - \left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{\text{entrada}}}{\Delta x} - \frac{2k_s}{\mathscr{D}r} C_A = 0$$

y en el límite, cuando Ax tiende a cero (véase la ec. 9-41 a), resulta:

$$\frac{d^2C_A}{dx^2} - \frac{2k_s}{\mathscr{D}r} C_A = 0 \qquad (14\text{-}3)$$

Obsérvese que la reacción química de primer orden se expresa en función de la unidad de área de superficie del poro del catalizador, por lo que k_s tiene dimensiones de longitud por tiempo. En general, la interrelación entre los coeficientes cinéticos para diferentes bases, viene dada por:

$$\left(k, \frac{1}{\text{h}}\right)\left(\begin{matrix}\text{volumen,}\\ \text{m}^3\end{matrix}\right) = \left(k_m, \frac{\text{m}^3}{\text{h}\cdot\text{kg}}\right)\left(\begin{matrix}\text{masa del}\\ \text{catalizador, kg}\end{matrix}\right) = \left(k_s, \frac{\text{m}}{\text{hr}}\right)\left(\begin{matrix}\text{superficie del}\\ \text{catalizador, m}^2\end{matrix}\right)$$

o

$$kV = k_m W = k_s S \qquad (14\text{-}4)$$

Por consiguiente, para el poro cilíndrico del catalizador:

$$k = k_s\left(\frac{\text{superficie}}{\text{volumen}}\right) = k_s\left(\frac{2\pi r L}{\pi r^2 L}\right) = \frac{2k_s}{r} \qquad (14\text{-}5)$$

En unidades de volumen, la ec. (14-3) será:

$$\frac{d^2C_A}{dx^2} - \frac{k}{\mathscr{D}} C_A = 0 \qquad (14\text{-}6)$$

Ésta es una ecuación diferencial lineal encontrada frecuentemente, cuya solución general es :

$$C_A = M_1 e^{mx} + M_2 e^{-mx} \tag{14-7}$$

donde

$$m = \sqrt{\frac{k}{\mathscr{D}}} = \sqrt{\frac{2k_s}{\mathscr{D}r}}$$

y M_1 y M_2 son constantes. La evaluación de estas constantes limita la resolución de este sistema a los casos en que se pueden especificar las peculiaridades del modelo seleccionado, procedimiento que requiere una representación clara de este modelo. Estas especificaciones se denominan condiciones de contorno del problema. Como se han de evaluar dos constantes hemos de determinar y especificar dos condiciones de contorno. Examinando los límites físicos del poro encontramos que siempre pueden hacerse las siguientes afirmaciones. Primero, a la entrada del poro :

$$C_A = C_{As}, \quad \text{para } x = 0 \tag{14-8 a}$$

Segundo, como no hay flujo o movimiento de sustancias a través del extremo final del poro:

$$\frac{dC_A}{dx} = 0, \quad \text{para } x = L \tag{14-8 b}$$

Efectuando las operaciones matemáticas adecuadas en las ecs. (14-7) y **(14-8)**, resulta:

$$M_1 = \frac{C_{As} e^{-mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} \qquad M_2 = \frac{C_{As} e^{mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} \tag{14-9}$$

Por lo tanto, el gradiente de concentración del reactante dentro del poro es:

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{e^{m(L-x)} + e^{-m(L-x)}}{e^{mL} + e^{-mL}} = \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL} \tag{14-10}$$

En la Fig. 14-8 se representa este descenso progresivo de la concentración al moverse hacia el interior del poro, y se observa que depende de la magnitud **adimensional** mL denominada ***módulo de Thiele***.

Para medir la disminución de la velocidad de la reacción debida a la resistencia de difusión en el poro definimos la magnitud $\mathscr{E}$, denominada ***factor de eficacia,*** del modo siguiente:

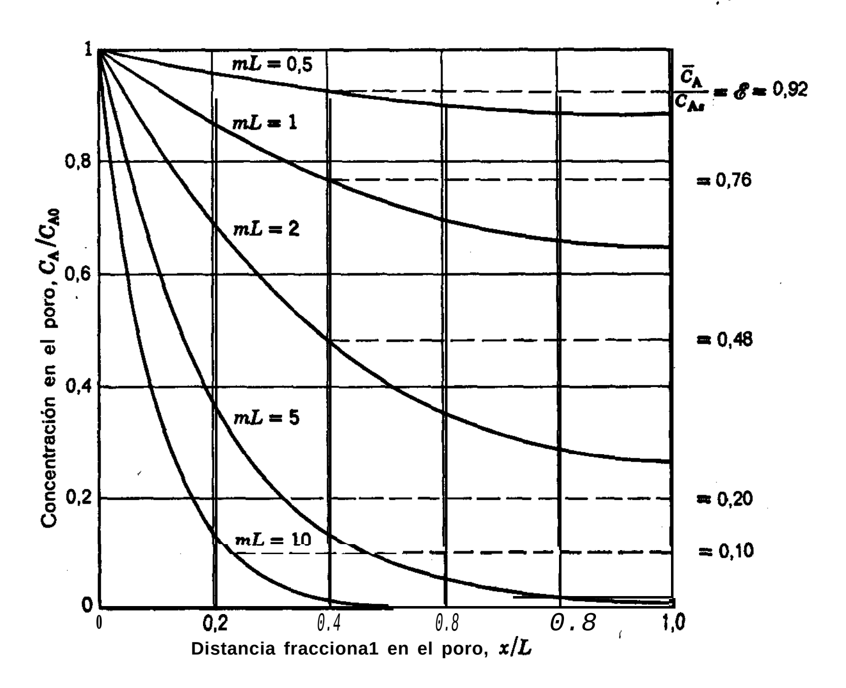


Fig. 14-8. Distribución y valor medio de la concentración del reactante dentro de un poro de catalizador en función del parámetro mL

Factor de eficacia, $\mathscr{E}$ =

$$= \frac{\text{velocidad real de reacción dentro del poro}}{\text{velocidad sin tener en cuenta la disminución por la difusión en el poro}} =$$

$$= \frac{r_{A,\ \text{con difusión}}}{r_{A,\ \text{sin difusión}}} \tag{14-11}$$

En particular, para reacciones de primer orden $\mathscr{E} = \bar{C}_A/C_{As}$ debido a que la velocidad es proporcional a la concentración. Evaluando la velocidad media en el poro a partir de la ec. (14-10), obtenemos la relación:

$$\mathscr{E}_{\text{primer orden}} = \frac{\bar{C}_A}{C_{As}} = \frac{\tanh mL}{mL} \tag{14-12}$$

que se representa por la línea continua de la Fig. 14-9. Con esta figura podemos deducir si la difusión en el poro modifica la velocidad de reacción, y se observa que depende de que mL sea grande o pequeña.

Para valores **pequeños** de mL, 0 $mL < 0{,}5$, vemos que $\mathcal{E} \cong 1$, la concentración del reactante no desciende apreciablemente dentro del poro; por consiguiente, la difusión en los poros ofrece una resistencia despreciable a la **reacción.** También puede comprobarse esto teniendo en cuenta que un valor **pequeño** de $mL = L\sqrt{k/\mathscr{D}}$ corresponde a un poro **pequeño,** reacción lenta. o difusión grande; los trés factores tienden a que **disminuya** la resistencia a **la** difusión.

Para valores grandes de mL, o $mL > 5$, encontramos que $\mathcal{E} = 1/mL$, la concentración del reactante desciende rápidamente hasta cero a medida que nos desplazamos hacia el interior del poro; por consiguiente, la difusión influye mucho sobre la velocidad de reacción. En estas condiciones **decimos** que ***la resistencia en el paro es fuerte.***

En resumen: Considerando el poro como un todo y reacción **de primer** orden, en función de la concentración a la entrada del poro, C_{As}, tenemos:

En general

$$-r_A = k\bar{C}_A = kC_{As}\mathcal{E} \tag{1413}$$

donde

$$\mathcal{E} = \frac{\tanh mL}{mL} \qquad \text{Y} \qquad mL = L\sqrt{\frac{k}{\mathscr{D}}}$$

Sin resistencia a la difusión en el poro *($mL < 0.5$)*

$$-r_A = kC_{As} \tag{1414}$$

Con resistencia fuerte en el poro *($mL > 5$)* $-r_A = kC_{As}\mathcal{E}$

$$-r_A = \frac{kC_{As}}{mL} = \frac{(k\mathscr{D})^{1/2}}{L} C_{As} \qquad \mathcal{E} = \frac{1}{mL} \tag{1415}$$

$\dfrac{kC_{As}}{L\sqrt{\frac{k}{D}}}$

A partir del estudio referente a la Fig. 14-2 encontramos que la resistencia a la difusión en los poros no actúa en serie con la resistencia de reacción en **la superficie,** y por tanto no puede tratarse independientemente de esta. A primera vista la **ec.** (1413) parece indicar que la difusión en los poros puede considerarse como un factor separado o como un termino multiplicador de tipo correctivo $\mathcal{E}$. Sin embargo, aunque esto es verdad, este factor implica, en la forma del coeficiente cinético, no **sólo** un término de difusión sino también un término de reacción de superficie. Así, la difusión en el poro nunca puede ser controlante en el sentido de que por sí sola determine la velocidad global de reacción.

Hemos estudiado con **bastante** detalle la deducción de las expresiones para el caso sencillo de la difusión en un solo poro cilíndrico y una reacción irreversible

de primer orden, porque nos indica cómo ha de estudiarse el efecto no aditivo de la resistencia del poro. Prescindiendo de las distintas limitaciones de este tratamiento llegaremos a una serie de generalizaciones y extensiones útiles. Expondremos algunas a continuación, la mayor parte sin deducirlas o demostrarlas, pero con las referencias pertinentes.

Mezcla de partículas de formas y tamaños diferentes. Para un lecho catalizador formado por una mezcla de partículas de tamaño y forma diferentes, Aris (1957) demostró que el valor medio del factor de eficacia es

$$\bar{\mathscr{E}} = \mathscr{E}_1 f_1 + \mathscr{E}_2 f_2 + \cdots \tag{14-16}$$

donde $f_1, f_2, \ldots$ son las fracciones en volumen de las partículas de tamaños 1, 2, . . . en la mezcla.

Variación arbitraria del volumen molar. Si disminuye la densidad del fluido (expansión) durante la reacción el aumento de la corriente de moléculas que salen de los poros, hace más difícil que los reactantes se difundan en el interior de aquéllos, lo cual produce un descenso de $\mathscr{E}$. Por el contrario, una contracción volumétrica provoca un claro aumento del flujo molar que entra en el poro, produciendo una elevación de $\mathscr{E}$. Para reacciones de primer orden. Thiele (1939) encontró que este flujo conduce a una traslación de la curva de $\mathscr{E}$ frente de mL, como se indica en la Fig. 14-9.

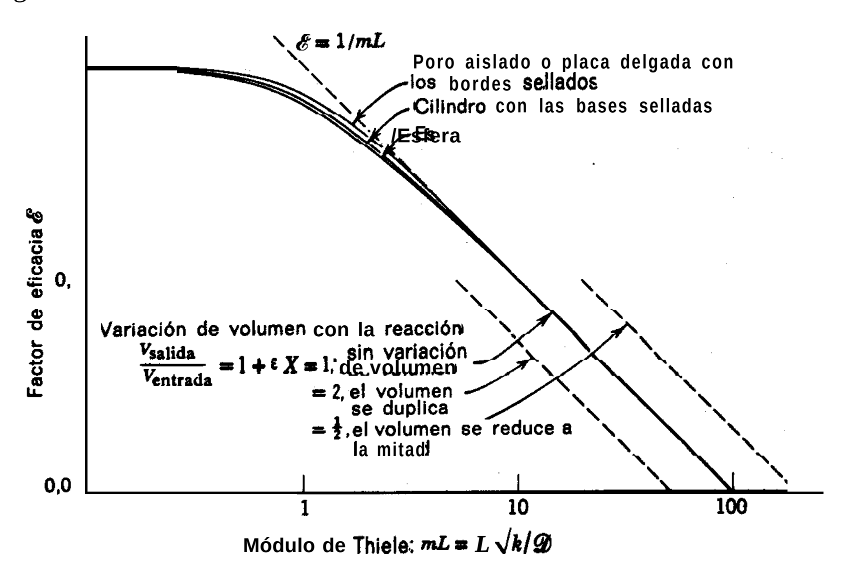


Fig. 14-9. El factor de eficacia en función del parámetro mL para distintas formas del catalizador y para variación de volumen con la reacción. Construida según Aris. (1957) y Thiele (1939)

Cinética de reacción arbitraria. Si generalizamos el módulo de **Thiele** del modo siguiente:

$$mL = \frac{(-r_{As})L}{\left[2\mathscr{D}\int_{C_{Ae}}^{C_{As}}(-r_A)\,dC_A\right]^{1/2}} \tag{14-17}$$

las curvas de $\mathscr{E}$ frente a mL, para todas las formas de ecuación **cinética,** se **aproximan** a la curva correspondiente a la reacción de primer orden. Este **módulo** generalizado se convierte en:

para reacciones reversibles de primer orden

$$mL = L\sqrt{\frac{k}{\mathscr{D}X_{Ae}}} \tag{14-18}$$

para reacciones irreversibles de orden n

$$mL = L\sqrt{\frac{(n+1)kC_{As}^{n-1}}{2\mathscr{D}}} \tag{14-19}$$

Pastillas porosas de catalizador. Los resultados encontrados para un solo poro pueden aplicarse de modo aproximado a pastillas porosas de catalizador de distintas formas. En este caso el coeficiente de difusión molecular $\mathscr{D}$ se sustituye por la difusividad efectiva $\mathscr{D}_e$ del fluido en el sólido. Weisz (1959) da valores de $\mathscr{D}_e$ para gases y líquidos en sólidos porosos. Por otra parte, la longitud característica a emplear del sólido, para los distintos casos es:

Placa plana sin efectos de extremos:

$$L = \text{(mitad del espesor)} \tag{14-20}$$

Pastillas cilíndricas largas:

$$L = \frac{R}{2} \tag{14-21}$$

Pastillas esféricas:

$$L = \frac{R}{3} \tag{14-22}$$

Pastillas de forma arbitraria:

$$L = \frac{\text{volumen de la pastilla}}{\text{(superficie exterior disponible para la penetración y difusión del reactante)}} \tag{14-23}$$

Aris (1957) construyó las curvas de $\mathscr{E}$ frente a mL para estas formas geométricas diferentes, encontrando que coinciden con la curva construida para el caso de un solo poro representada en la Fig. **14-9**, excepto en la región intermedia. Sin embargo, aún en esta región la **máxima** desviación de $\mathscr{E}$ para las distintas curvas es siempre inferior al 18 %.

Para partículas porosas de catalizador la velocidad de reacción puede definirse de diferentes formas dadas por las ecs. (14-34) y **(14-35)**, sin embargo, cuando se efectúan ensayos en el caso de fuertes resistencias de difusidn en el poro (**véase** la sección' siguiente), debemos utilizar la velocidad basada en la unidad de volumen de la pastilla del catalizador, $-r'''_A$.

Ensayo de un catalizador cuando son fuertes los efectos de resistencia en los poros. Supóngase que hemos determinado la velocidad para una pastilla de catalizador en un entorno conocido. Vamos a ver cómo se puede saber si la resistencia del poro influye sobre la disminución de la velocidad de reacción, para lo cual suponemos conocida, al menos, la forma de la ecuación **cinética** o el orden de reacción, aunque sea desconocido el coeficiente cinético, y que la resistencia a la difusión en la película sea despreciable, es decir $C_{As} = C_{Ag}$.

Reacciones de primer orden. Expresando la ec. (14-13) en función de la unidad de volumen de la pastilla de 'catalizador y eliminando el coeficiente cinético desconocido k, en general resulta:

$$\frac{(-r'''_A)L^2}{\mathscr{D}_e C_{Ag}} = \mathscr{E}(mL)^2 \tag{14-24}$$

Cuando la resistencia a la difusión en los poros es despreciable, observamos en la Fig. 14-9 que $mL < 1$ y $\mathscr{E} = 1$. En estas condiciones la ec. **(14-24)** se convierte en:

Sin resistencia en el poro

$$\frac{(-r'''_A)_{obs}L^2}{\mathscr{D}_e C_{Ag}} < 1 \tag{14-25}$$

Por el contrario, cuando la resistencia a la **difusión** en los-poros es grande, $mL > 1$ y $\mathscr{E} = 1/mL$; por consiguiente, la ec. (14-24) se convierte en:

Con fuerte resistencia en el poro

$$\frac{(-r'''_A)_{obs}L^2}{\mathscr{D}_e C_{Ag}} > 1 \tag{14-26}$$

Weisz y Prater (1954) fueron los primeros en establecer este criterio sencillo en que solamente es necesario conocer la velocidad, la concentración en el seno de la corriente, y las características del catalizador.

Tipo de reacción arbitraria. Si la velocidad de reacción es de la forma $-r_A''' = kf(C)$ y en la ec. (14-24) se introduce el módulo de Thiele generalizado de la ec. (14-17), los criterios deducidos anteriormente se transforman en:

$$\frac{(-r_A''')_{obs}L^2 f(C_{Ag})}{2\mathscr{D}_e \int_{C_{Ae}}^{C_{Ag}} f(C_A)\, dC_A} \quad \begin{cases} \ldots < 1 \text{ con resistencia despreciable en el poro} \\ \ldots > 1 \text{ con fuerte resistencia en el poro} \end{cases} \qquad (14\text{-}27)$$

Bischoff (1967) da estas expresiones acompañadas de la bibliografía correspondiente.

Efectos caloríficos-durante la reacción

Cuando la reacción es tan rápida que el calor desprendido (o absorbido) en la pastilla no puede intercambiarse con la rapidez suficiente para que la partícula se mantenga a una temperatura próxima a la del fluido, hemos de tener en c renta los efectos de las condiciones no isotérmicas. En este caso pueden presentarse dos efectos diferentes de la temperatura.

AT dentro de la partícula. Puede haber una variación de la temperatura en el interior de la pastilla.

AT ***en la película,*** Toda la pastilla puede estar a mayor (o menor) temperatura que el fluido de los alrededores.

Si la reacción es exotérmica se desprende calor y las partículas están a temperatura más alta que el fluido de los alrededores; por consiguiente, la velocidad en estas condiciones no isotérmicas es siempre mayor que la velocidad correspondiente a las condiciones isotérmicas de la corriente del Ruido. Análogamente, si la reacción es endotérmica la velocidad es menor que la correspondiente a las condiciones isotérmicas debido a que las partículas están a menor temperatura que el fluido de los alrededores.

Como primera conclusión tenemos: Si cuando las partículas alcanzan temperaturas elevadas no se presentan efectos perjudiciales debidos al shock térmico, a la sinterización de la superficie del catalizador, o a la disminución de la selectividad, se ha de favorecer el comportamiento no isotérmico en las reacciones exotérmicas. Por el contrario, en las reacciones endotérmicas se ha de favorecer el comportamiento isotérmico.

Cabe ahora preguntar qué tipo de efecto no isotérmico puede presentarse, si se presenta; seguidamente determinamos por cálculos sencillos los tipos de efectos que pueden presentarse.

Para AT ***en la película*** igualamos el calor desprendido a través de la película con el calor generado por la reacción en la pastilla, es decir:

$$Q_{generado} = (V_{pastilla})(-r_{A,obs}''')(-\Delta H_r)$$

$$Q_{separado} = hS_{pastilla}(T_g - T_s)$$

y haciendo operaciones . resulta :

$$\Delta T_{\text{película}} = (T_g - T_s) = \frac{L(-r'''_{A,obs})(-\Delta H_r)}{h} \tag{14-28}$$

siendo *L* la longitud característica de la pastilla.

Para *AT* dentro *de la partícula* el análisis sencillo efectuado por Prater (1958) para cualquier forma geométrica de la partícula y para cualquier cinética, conduce a la expresión deseada. Como la temperatura y la concentración dentro de la partícula están representadas por la misma forma de ecuación diferencial (ecuación de Laplace) Prater demostró que las distribuciones de T y C_A han de tener la misma forma; por consiguiente, en cualquier punto de la pastilla:

$$-k_{ef}\frac{dT}{dx} = \mathscr{D}_e\frac{dC_A}{dx}(-\Delta H_r)$$

y para la pastilla como un todo

$$\Delta T_{\text{partícula}} = (T_{\text{centro}} - T_s) = \frac{\mathscr{D}_e(C_{As} - C_{A,\text{centro}})(-\Delta H_r)}{k_{ef}} \tag{14-29}$$

siendo k_{ef} la conductividad térmica eficaz dentro de la pastilla.

Para el gradiente de temperatura dentro de las partículas, Carberry (1961), Weisz y Hicks (1962) y otros (véase Bischoff [1967] para otras referencias), han construido las curvas del factor de eficacia correspondientes a condiciones no isotérmicas. En la Fig. 14-10 se representan estas curvas en forma adimensional y se observa que su forma es muy similar a la curva de la Fig. 14-9 correspondiente a condiciones isotérmicas, con la siguiente excepción: Solamente para reacciones exotérmicas, cuando la resistencia de los poros empieza a ser significativa, el factor de eficacia puede ser mayor que la unidad. Este resultado no resulta inesperado de acuerdo con las consideraciones anteriores.

Sin embargo, para sistemas gas-sólido, Hutchings y Carberry (1966) y McGreavy y colaboradores (1969, 1970), encuentran que si la reacción es suficientemente rápida para que se originen efectos no isotérmicos, el gradiente de temperatura se presenta ***principalmente a través de la película gaseosa y no en el interior***

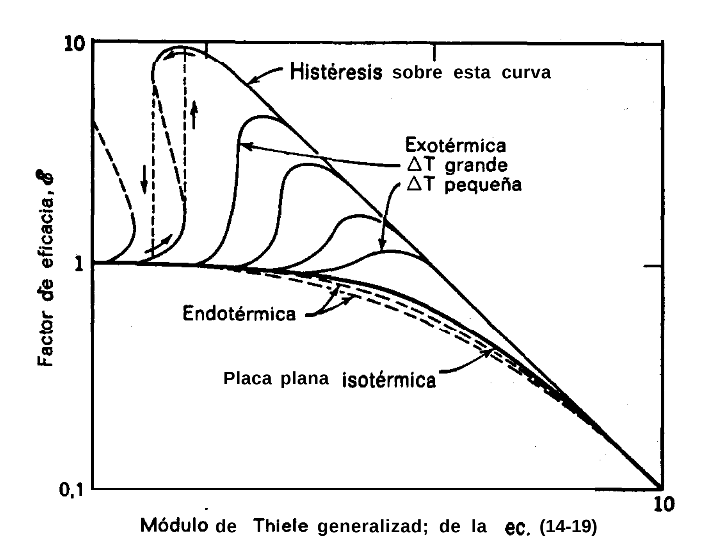


Fig. 14-10. Curva del factor de eficacia no isotérmico para variaciones de temperatura dentro de la partícula. Adaptada de Bischoff (1967)'.

de la partícula. Por lo tanto, podemos esperar que aparezca un AT significativo en la película antes de encontrar un AT dentro de la partícula.

Vamos a considerar los distintos casos que pueden presentarse en las reacciones exotérmicas a medida que los efectos caloríficos se van haciendo mayores. Esta secuencia puede considerarse desde el punto de vista del aumento de la velocidad de reacción o del aumento de la temperatura del fluido de los alrededores, T_g. En las Figs. 14-11 y 14-12 se representa *esta* secuencia, y *en* todos los casos el factor de eficacia está referido a la velocidad correspondiente a una partícula rodeada completamente por un fluido reactante a la temperatura T_g. Por consiguiente, el factor de eficacia tiene en cuenta tanto el consumo de reactante dentro de la partícula como los efectos no isotérmicos.

1. Para reacciones muy lentas la concentración de las sustancias es uniforme a través de toda la partícula y el calor desprendido se separa con la rapidez suficiente para que la partícula se mantenga a la temperatura del gas.
2. Al aumentar la velocidad de reacción la resistencia de los poros introducen la primera no uniformidad. La temperatura aún permanece próxima al valor uniforme, por lo que se puede aplicar a este intervalo el tratamiento del factor de eficacia isotkmico considerado en la sección anterior.
3. Para velocidades de reacción todavía más elevadas, la partícula se mantiene aún a temperatura uniforme, y se hace cada vez mayor que la de los gases de los alrededores. El efecto de la difusidn de los poros será más pronunciado y la mayor

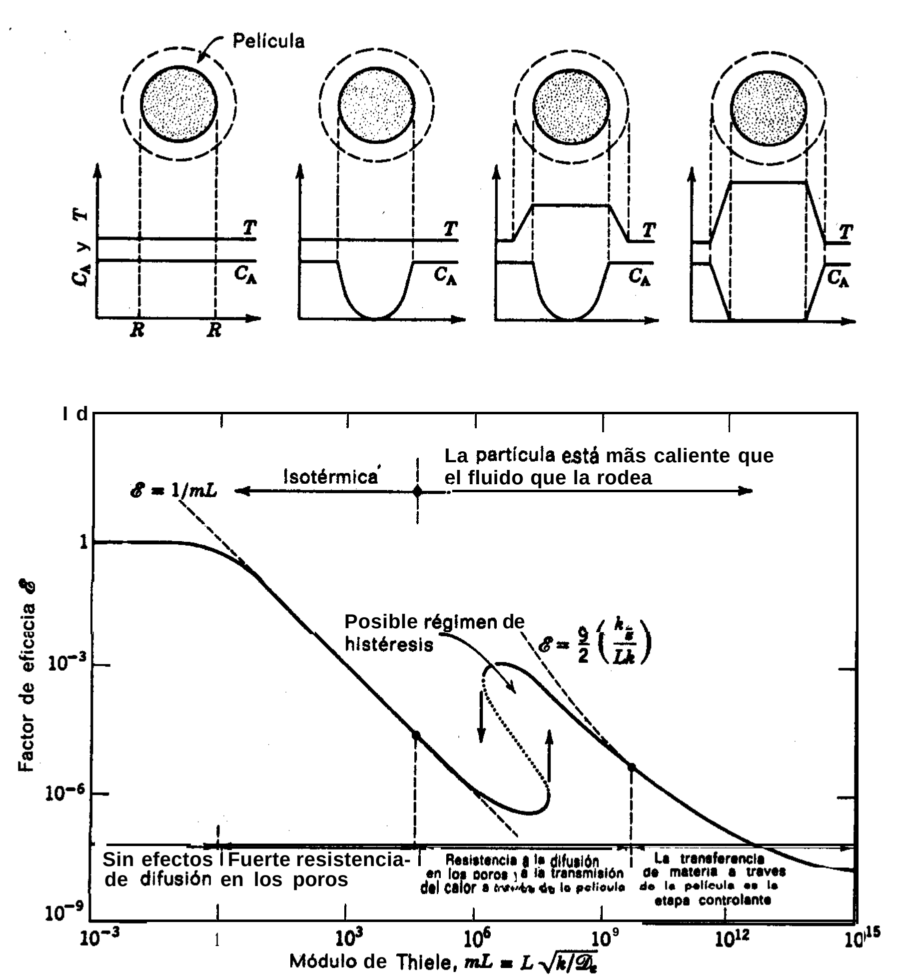


Fig. 14-11 superior y Fig 14-12 inferior. Diferentes regimenes controlantes de la velocidad para reacciones fuertemente isotérmicas en catalizadores porosos; adaptada de McGreavy y Cressweel (1969 b)

parte de la reacción se efectuará en una capa estrecha próxima a la superficie del catalizador. En este intervalo de condiciones la velocidad con que se genera el calor puede ser superior a la velocidad con que se disipa el calor, conduciendo a un Comportamiento autotérmico (véase el capítulo 8) que va acompañado de un aumento de la, temperatura y efectos de histéresis.

4. Finalmente, para velocidades de reacción extremadamente elevadas, la partícula se encuentra a una temperatura lo suficientemente alta para que se con-

suman todos los reactantes a medida que alcanzan la superficie externa. En estas condiciones la etapa lenta corresponde al suministro de reactantes, y la transferencia de materia a través de la película gaseosa será la etapa controlante de la velocidad de reacción.

Aunque la representación de $\mathscr{E}$ frente a mL de la Fig 14-12 muestra claramente esta secuencia, McGreavy y Thornton (1970 *b*) recomiendan el empleo de una representación ligeramente diferente, la de $\mathscr{E}$ frente a T_g. Encuentran que esta representación es particularmente útil para el diseño de reactores no isotérmicos de lechos de relleno.

Para las reacciones endotérmicas el estudio es algo más sencillo. Un primer aumento de la velocidad hace que haya de tenerse en cuenta la difusión isotérmica; velocidades más elevadas originaráa un enfriamiento de la partícula con lo cual disminuirá la velocidad. Por consiguiente, se alcanzara una velocidad estable máxima de reacción.

Combinación de resistencias para partículas en condiciones isotérmicas

Segun los métodos expuestos en cl ejemplo ilustrativo del capitulo 1 1, cl efecto global de la resistencia de la película, de la resistencia de los poros y de la reacción química de primer orden, pueden combinarse fácilmente ya que son procesos lineales. Así. tenemos para la película gaseosa:

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dN_A}{dt} = k_g(C_{Ag} - C_{As})$$

mientras que para la difusión y la reacción en el interior de las partículas, basándonos en el volumen V_p de las partículas y despreciando la pequeña contribución de la superficie exterior de la partícula a la reacción, tenemos:

$$-\frac{1}{V_p}\frac{dN_A}{dt} = kC_{As}\mathscr{E} \tag{14-13}$$

Combinando estas dos expresiones para eliminar la concentración desconocida en la superficie, resulta:

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{S_{ex}/k\mathscr{E}V_p + 1/k_g}C_{Ag}$$

0 sea (14-30)

$$-\frac{1}{V_p}\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{1/k\mathscr{E} + V_p/k_gS_{ex}}C_{Ag}$$

que para partículas esféricas de radio R será:

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{3/k\mathscr{E}R + 1/k_g} C_{Ag}$$

0 sea (14-31)

$$-\frac{1}{V_p}\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{1/k\mathscr{E} + R/3k_g} C_{Ag}$$

Obsérvese que en las ecuaciones (14-30) y (14-31), k es el coeficiente cinético de primer orden basado en la unidad de volumen de la partícula, mientras que k_g es el coeficiente de transporte de materia basado en la unidad de superficie externa de la partícula. Con velocidades definidas sobre otras bases hemos de hacer las conversiones de unidades apropiadas.

Superficie externa e interna. Hasta ahora hemos supuesto despreciable la contribución a la reacción de la superficie exterior de la partícula de catalizador debido a que su área de superficie es relativamente pequeña. Pero no se cumple esta hipótesis cuando la reacción es tan rápida que el reactante tiene poca oportunidad de penetrar en la partícula del catalizador, y la velocidad global ha de tener en cuenta tanto la reacción en el interior como en el exterior de la partícula. Con referencia a la Fig. 14-2 calculamos que el efecto globál de todas estas resistencias es :

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\dfrac{1}{k_g} + \dfrac{1}{k\mathscr{E}(V_p/S_{ex})[S_{in}/(S_{ex} + S_{in})] + k_s}} C_{Ag}$$

0 sea (14-32)

$$-\frac{1}{V_p}\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\dfrac{V_p}{k_g S_{ex}} + \dfrac{1}{k\mathscr{E}[S_{in}/(S_{in} + S_{ex})] + k_s(S_{ex}/V_p)}} C_{Ag}$$

Resistencia de: película gaseosa — reacción en el interior — reacción en el exterior

donde

$$k_s(S_{in} + S_{ex}) = kV_p$$

Ahora bien, cuando

$$\mathscr{E}\frac{S_{in}}{S_{ex}} \ll 1$$

la reacción en la superficie externa del catalizador predomina sobre la reacción en los poros, y la ec. (14-32) se reduce a:

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{1/k_g + 1/k_s} C_{Ag} \tag{14-33}$$

La ec. (14-33) es la expresión para la reacción en partículas de catalizador no poroso.

La ec. (14-32) también se reduce, bajo condiciones apropiadas, a todas las expresiones isotérmicas de primer orden deducidas anteriormente, cuando son importantes o controlantes las distintas resistencias individuales. Comparando el valor relativo de los términos de conductividad en esta expresión, puede estimarse cuál es la resistencia controlante de la reacción.

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE VELOCIDADES

Para explorar la cinética de las reacciones catalíticas puede utilizarse cualquier reactor en el que se conozca el tipo de contacto. Como en estas reacciones hay solamente una fase fluida, pueden calcularse las velocidades como en el caso de las reacciones homogéneas. La única precaución especial que hemos de observar es la de asegurarnos que la ecuación de diseño utilizada sea dimensionalmente correcta y que los distintos términos definidos cuidadosamente y con precisión. La razón de esta precaución es la gran variedad de bases que se pueden tomar para expresar las velocidades de reacción (volumen de los huecos o de las pastillas, área de superficie o masa del catalizador). Como ejemplo, para el sistema discontinuo de volumen constante, la ec. (5-3) en sus distintas formas resulta:

$$\frac{t}{\underline{C_{A0}}} = \int \frac{dX_A}{-r_A} = \underline{\frac{V}{W}\int \frac{dX_A}{-r'_A}} = \frac{V}{S}\int \frac{dX_A}{-r''_A} = \frac{V}{V_p}\int \frac{dX_A}{-r'''_A} = \frac{V}{V_r}\int \frac{dX_A}{-r''''_A} \quad (14\text{-}34)$$

Para sistemas de flujo en pistón, en estado estacionario, la ec. (5-17) en sus distintas formas conduce a:

$$\underline{F_{A0}\,dX_A} = -r_A\,dV = \underline{-r'_A\,dW} = -r''_A\,dS = -r'''_A\,dV_p = -r''''_A\,dV_r \quad (14\text{-}35)$$

Para flujo en mezcla completa 0 flujo con recirculación se utilizan las expresiones correspondientes.

Por conveniencia, en este capítulo utilizaremos el sistema de unidades indicado para los términos subrayados de las ecs. (14-34) y (14-35), W y $-r'_A$, aunque podíamos haber utilizado cualquier otro par de magnitudes consistentes.

La planificación experimental para el estudio de la cinética de reacciones catalíticas suele requerir la determinación del grado de conversión de un gas que circula en flujo estacionario a través de una carga de sólidos. Puede utilizarse cualquier modelo de flujo, siempre que se conozca el modelo seleccionado; en caso

contrario no puede determinarse la cinética. También puede utilizarse un reactor discontinuo. Estudiaremos sucesivamente los siguientes dispositivos experimentales:

Reactor diferencial (flujo)
Reactor integral** (flujo **en pistón)
Reactor de mezcla completa
Reactor discontinuo

Reactor diferencial. Un reactor es diferencial cuando se ***puede*** considerar que la velocidad es constante en todos los puntos del reactor; como la velocidad depende de la concentración se cumple la condición anterior solamente cuando las conversiones son pequeñas o los reactores son pequeíıos y poco profundos. Sin embargo, un reactor grande puede comportarse como un reactor diferencial cuando las reacciones son lentas, puesto que la variación de la composición de los reactantes es pequeña y en consecuencia la velocidad puede suponerse constante. Del mismo modo, cuando se trata de reacciones de orden cero el reactor también se comporta como diferencial ya que la velocidad es independiente de la concentración.

Para cada experiencia en un reactor diferencial, la ecuación de diseño de flujo en pistón se convierte en:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{X_{A,\text{entrada}}}^{X_{A,\text{salida}}} \frac{dX_A}{-r'_A} = \frac{1}{(-r'_A)_{\text{media}}} \int_{X_{A,\text{entrada}}}^{X_{A,\text{salida}}} dX_A = \frac{X_{A,\text{salida}} - X_{A,\text{entrada}}}{(-r'_A)_{\text{media}}}$$

a partir de la cual se encuentra que la velocidad media para cada experiencia es:

$$(-r'_A)_{\text{media}} = \frac{F_{A0}(X_{A,\text{salida}} - X_{A\,\text{entrada}})}{W} = \frac{F_{A,\text{entrada}} - F_{A,\text{salida}}}{W} \tag{14-36}$$

Por consiguiente, cada experiencia da directamente un valor de la velocidad para la concentración media en el reactor, y una serie de experiencias dan un conjunto de datos velocidad-concentrach que puede utilizarse para determinar una ecuación de velocidad.

El procedimiento sugerido es el siguiente:

1. Se efectúan una serie de experiencias cinéticas empleando diferentes valores de $C_{A,\text{entrada}}$.
2. Se elige como base de cálculo de F_{A0} y de las conversiones, el valor más alto de $C_{A,\text{entrada}}$, que se representa por C_{A0}.
3. Se determinan F_{A0}, W, $X_{A,\text{entrada}}$, $X_{A,\text{salida}}$ Y $C_{A,\text{media}}$ Para cada experiencia cinética.
4. Se calcula la velocidad para cada experiencia a partir de la ec. (14-36).

De este modo se dispone de una serie de datos velocidad-concentración y

aplicando el método diferencial de análisis del capítulo 3 puede calcularse una ecuación cinética a partir de esta información.

En el ejemplo (14-2) se aplica este procedimiento.

Reactor integral. Tenemos un reactor integral cuando la variación de la velocidad de reacción dentro del reactor es tan grande que hemos de considerar estas variaciones en el método de análisis. Como las velocidades dependen de la concentración, hemos de esperar que se produzcan grandes variaciones en la velocidad cuando la composición del fluido reactante cambie de modo significativo a su paso por el reactor.' Para la investigación de una expresión cinética satisfactoria podemos seguir uno de los dos procedimientos siguientes:

Análisis integral. En este caso se establece un mecanismo específico con su correspondiente ecuación cinética, y se comprueba por integración para las condiciones de flujo del reactor. El procedimiento es el siguiente:

1. Se efectúan una serie de experiencias en un lecho de relleno manteniendo constante la concentración de la alimentación, C_{A0}, y variando W y/o F_{A0} de tal modo que se obtenga un amplio intervalo de valores de W/F_{A0} y $X_{A,\ salida}$.

2. Se selecciona una ecuación cinética a ensayar y con ella se integra la ecuación de diseño para flujo en pistón, dando:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r'_A} \qquad \text{similar a (5.17)}$$

3. Se evalúan numéricamente los dos miembros de esta ecuación para cada experiencia.

4. Se representa un miembro frente al otro y se comprueba si la representación es lineal.

Las ecs. (5-20) y (5-23) son las formas integradas de la ec. (5-17) para ecuaciones cinéticas sencillas, y en el ejemplo (14-3 *a*) se aplica este procedimiento.

Análisis diferencial. El cálculo integral nos da un procedimiento rápido y directo, para comprobar algunas de las expresiones más sencillas de la velocidad. Sin embargo, las formas integradas en estas expresiones resultah inadecuadas para ecuaciones cinéticas más complicadas. En estos casos resulta más ventajoso el método diferencial de análisis que evalúa directamente la velocidad por diferenciación de la curva apropiada. El procedimiento es muy parecido al método diferencial estudiado en el capítulo 3. De este modo, a partir de la ec. (5-16) obtenemos la expresión que nos permite determinar las velocidades de reacción en reactores integrales. Por consiguiente, tenemos :

$$-r'_A = \frac{dX_A}{dW/F_{A0}} = \frac{dX_A}{d(W/F_{A0})} \tag{14-37}$$

El procedimiento sugerido es el siguiente:

1. Se efectúan una serie de experiencias en un lecho de relleno empleando alimentaciones de composición constante C_{A0}, pero variando F_{A0} y/o W para

obtener un amplio conjunto de valores distintos W/F_{A0} y X_A.

2. Se representa $X_{A,\ salida}$ frente a W/F_{A0} para cada experiencia.

3. Se traza la curva que mejor se ajuste a los datos de $X_{A,\ salida}$ frente a W/F_{A0}, haciendo que pase por el origen.

La ec. (14-37) muestra que la velocidad de reacción para cualquier valor de X_A es simplemente la pendiente de esta curva; por consiguiente, para distintos valores de X_A se determina la pendiente de esta curva (o velocidad de reacción), así como las correspondientes concentraciones, C_A, del reactante.

Tenemos ahora una serie de velocidades frente a concentraciones que pueden correlacionarse por los métodos del capítulo 3, para obtener una ecuación cinética. En el ejemplo (14-3 *b*) se utiliza este procedimiento.

Reactor de mezcla completa. En el reactor de mezcla completa la composición del fluido ha de ser uniforme en todos los puntos del mismo, y aunque a primera vista puede parecer difícil alcanzar esta situación ideal en sistemas gas-sólido (excepto para un sistema de contacto diferencial) en la práctica podemos aproximarnos a este comportamiento ideal. Carberry (1964) ideó un dispositivo experimental sencillo denominado ***reactor de mezcla completa tipo cesta,*** representado en la Figura 14-13, que permite una gran aproximación a este comportamiento ideal; este autor (1969) hizo un estudio bibliográfico sobre distintos diseños y aplicaciones

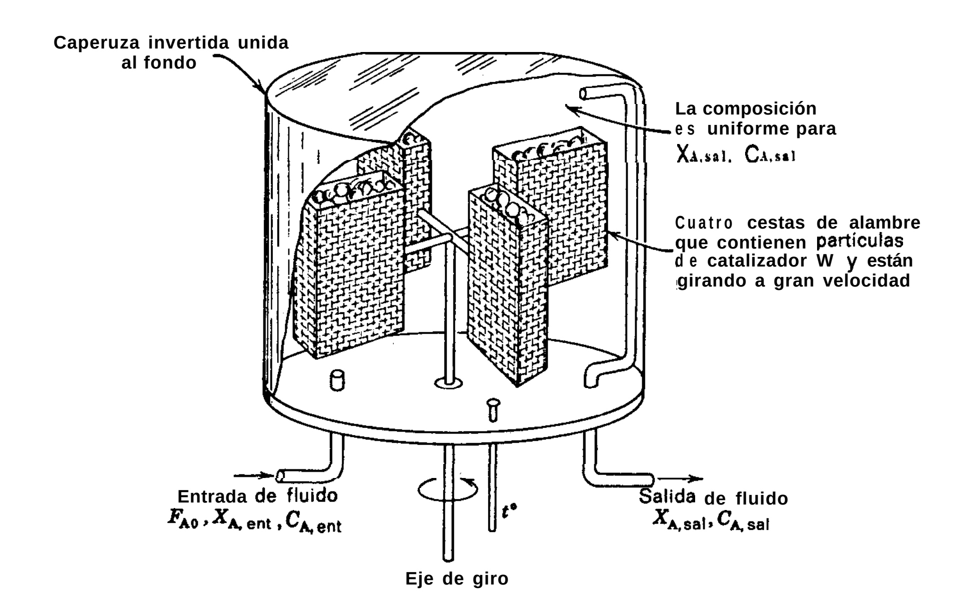


Fig. 14-13. Esquema de un reactor experimental de mezcla completa tipo cesta.

de estos reactores. Otro dispositivo que permite aproximarnos al flujo en mezcla completa es el reactor con recirculación que se estudia en la sección siguiente.

Para el reactor de mezcla completa la ecuación de diseño es:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{X_{A,sal}}{-r'_{A,sal}}$$

de donde la velocidad resulta:

$$-r'_{A,sal} = \frac{F_{A0}X_{A,sal}}{W} \tag{14-38}$$

Por consiguiente, cada experiencia da directamente el valor de la velocidad correspondiente a la composición de salida del fluido.

En los ejemplos 5-1, 5-2 y 5-3 se ha indicado el tratamiento de datos,

Reactor con recirculación. En el reactor con recirculación, del mismo modo que en el análisis integral de un reactor integral, hemos de elegir la ecuación cinética a ensayar. El procedimiento requiere la introducción de la ecuación cinética en la ecuación de diseño del reactor con recirculación:

$$\frac{W}{F_{A0}} = (R + 1)\int_{(R/R+1)X_{Af}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r'_A} \tag{6.21}$$

y su integración. Después se representa el primer miembro de esta ecuación frente al segundo y se comprueba si la representación es lineal. En la Fig. 14-14 se representa esquemáticamente un reactor experimental con recirculación.

Cuando la relación de recirculación es lo suficientemente grande se aproxima al de flujo en mezcla completa, en cuyo caso pueden utilizarse los métodos para el reactor de mezcla completa (evaluación directa de la velocidad en cada experiencia). Por consiguiente, con una relación de recirculación grande tenemos un modo de aproximarnos al flujo en mezcla completa empleando un dispositivo de flujo en pistón.

Perkins y Rase (1958), y Livbjerg y Villadsen (1971) dan más detalles sobre este sistema.

Reactor discontinuo. En la Fig. 14-15 se representan esquemáticamente las principales características de un reactor experimental que utiliza una carga de catalizador y una carga de fluido. En este sistema se mide la variación de la composición con el tiempo y se interpretan los resultados por medio de la ec. (14-34). El procedimiento es análogo al utilizado en los reactores discontinuos homogéneos. Para estar seguros de que los resultados son correctos ha de mantenerse uniforme la composición del fluido en todo el sistema y en cualquier instante, lo que requiere

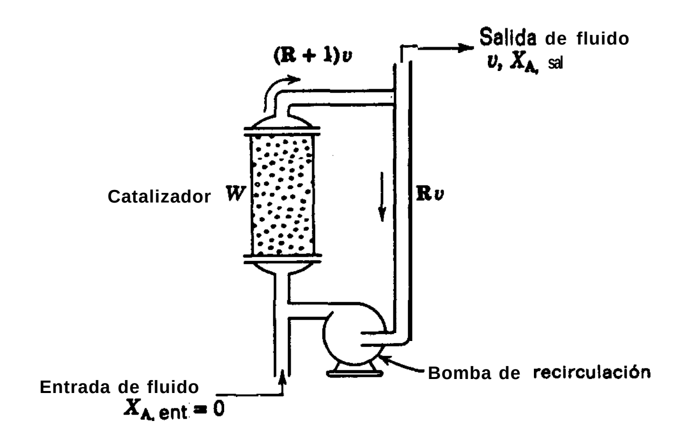


Fig. 14-14. Reactor experimental con recirculación. Cuando la relación de recirculación es bastante grande se aproxima mucho al flujo en mezcla completa

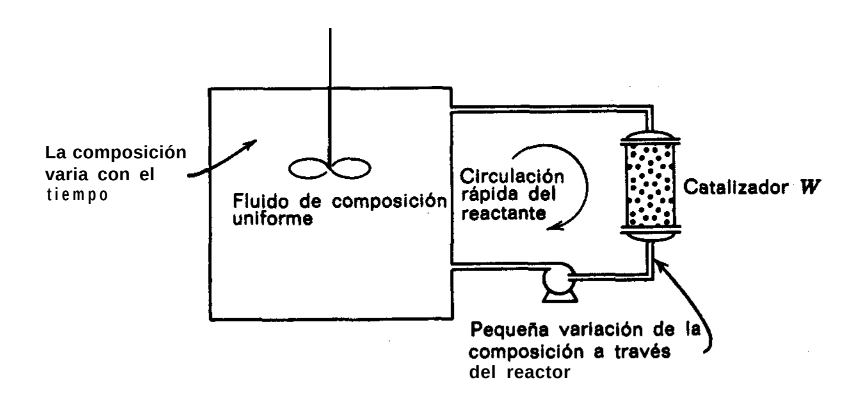


Fig. 14-15. Reactor discontinuo (una carga de catalizador y una carga de fluido) para reacciones catalíticas

que sea pequeña la conversión por paso a través del catalizador.

Un reactor con recirculación en el que no existen flujos de entrada y salida al sistema, se convierte en un reactor discontinuo. Este tipo de reactor discontinuo fue empleado por Butt y cols. (1962).

Comparacián entre los reactores experimentales

1. En cl reactor integral puede haber variaciones significativas de la temperatura de unos puntos a otros, especialmente en sistemas gas-sólido, incluso enfriando las paredes. Esto puede originar que los datos cinéticos determinados

en este reactor resulten completamente inútiles para el cálculo de las expresiones cinéticas; a este respecto es mejor el reactor de cesta.

2. El reactor integral se utiliza en la búsqueda de modelos para operaciones con unidades de lechos de relleno grandes, con todos sus efectos de transporte de materia y transmisión de calor, particularmente para sistemas en los que la alimentación y los productos constan de varias sustancias.

3. Como los reactores diferencial y de mezcla completa dan directamente la velocidad, son más útiles para sistemas reaccionantes complejos. El ensayo para cualquier forma cinética, excepto las sencillas. puede resultar difícil. y aún irrealizable, en un reactor integral.

4. Las pequeñas conversiones necesarias en los reactores diferenciales requieren medidas más exactas de las composiciones’que en los otros tipos de reactores.

5. El reactor con recirculación empleando un valor de R pequeño comparte muchas de las desventajas del reactor integral, pero cuando la recirculaoión empleada es grande actúa como un reactor de mezcla completa y comparte sus ventajas. En realidad, para hacer mínimos los efectos caloríficos, el catalizador no ha de estar situado en un solo punto sino que ha de estar distribuido a lo largo del circuito de recirculación.

6. Para explorar los factores físicos de transporte de materia y transmisión de calor, el reactor integral es más adecuado para encontrar modelos correspondientes a los reactores grandes de lecho fijo; sin embargo. los reactores de cesta, los de recirculación, y los discontinuos, son más adecuados para determinar los límites de tales efectos, ya que evitan los regímenes en los que han de tenerse en cuenta estos efectos, y estudian la cinética de la reacción que no depende de dichos fenómenos.

7. El reactor discontinuo, lo mismo que el reactor integral, da efectos acumulativos; por consiguiente, es útil para seguir el transcurso de reacciones múltiples. En los reactores discontinuos es más fácil estudiar las reacciones sin resistencias a la transmisión de calor y al transporte de materia (aumentando simplemente la velocidad de circulación), y también es fácil hacer más lento el transcurso de la reacción (utilizando una carga más grande de fluido o menos catalizador). Sin embargo, la búsqueda directa de un modelo de lecho de relleno, con todas sus complejidades, se hace mejor en un reactor integral de flujo.

8. El reactor de mezcla completa es probablemente el dispositivo más atractivo para el estudio de la cinética de reacciones catalizadas por sólidos, debido a la facilidad de interpretación de sus resultados.

Determinación de las resistencias controlantes y de la ecuación de velocidad

La interpretación de las experiencias se hace difícil cuando la velocidad viene afectada por mas de una resistencia. Para evitar este problema, sera conveniente determinar, por medio de algunas experiencias previas, los límites de operación

entre los cuales son de importancia las diversas resistencias. Esto nos permitirá seleccionar las condiciones de operación para las cuales las resistencias puedan ser estudiadas separadamente.

Resistencia de la película. En primer lugar es conveniente saber cuándo ha de considerarse la resistencia de la película de cualquier tipo (para transporte de materia o transmisión de calor). Esto puede hacerse de muchas maneras:

1. Efectuando experiencias para ver si la conversión varía al modificar la velocidad del gas, permaneciendo constante el tiempo espacial. Para ello podemos utilizar cantidades diferentes de catalizadores en los reactores integrales y diferenciales manteniendo constante el tiempo espacial; podemos variar la velocidad del eje de giro de los reactores de cesta; o podemos variar la velocidad de circulación en los reactores con recirculación o en los reactores discontinuos.

2. Disponiendo de datos, se puede calcular si es importante la resistencia de la película a la transmisión del calor por medio de la ec. (14-28), y si es importante la resistencia de la película al transporte de materia, comparando el coeficiente de primer orden observado basado en el volumen de la partícula, con el coeficiente de transporte de materia para ese tipo de flujo, tal como con la ec. (12-24). Por consiguiente, comparando :

$$k_{obs}V_p \text{ frente a } k_g S_{ex} \tag{14-39}$$

Si los dos términos son del mismo orden de magnitud, hemos de admitir que la resistencia de la película gaseosa influye sobre la velocidad. Por el contrario, si $k_{obs}V_p$ es mucho menor que $k_g S_{ex}$ podemos despreciar la resistencia al transporte de materia a través de la película. En el ejemplo 14-1 se emplea este tipo de cálculo.

3. Como hemos indicado en la sección correspondiente a los efectos de la temperatura, si la velocidad de reacción aumenta, el primer tipo de resistencia de la película que influye sobre la velocidad es el de transmisión de calor; el de transporte de materia solamente influye a velocidades mucho más altas. Este comportamiento se observa claramente para los valores numéricos del ejemplo 14-1.

Efectos no isotérmicos. Es de esperar que haya gradientes de temperatura a través de la película gaseosa o bien dentro de la partícula. Sin embargo, como hemos estudiado anteriormente, para sistemas gas-sólido el principal efecto que influye sobre la velocidad es el gradiente de temperatura a través de la película gaseosa. En consecuencia, si se encuentra experimentalmente que no existe resistencia de la película gaseosa, hemos de esperar que la partícula se encuentre a la temperatura del fluido que le rodea; por lo tanto, puede suponerse que se mantienen las condiciones isotérmicas. Véase de nuevo el ejemplo 14-1.

Resistencia de los poros. Es mejor estudiar la resistencia de los poros en condiciones tales que no exista resistencia de la película, es decir cuando $C_{As} = C_{Ag}$.

Esto también nos confirma que no han de tenerse en cuenta efectos no isotérmicos.

Vamos a suponer que nos encontramos en estas condiciones. En este caso la resistencia de los poros se tiene en cuenta por medio de un factor de eficacia en la ecuación de velocidad. Por consiguiente, basándonos en la unidad de masa de catalizador tenemos;

$$-r'_A = -\frac{1}{W}\frac{dN_A}{dt} = kC_{As}\mathscr{E}$$

donde $\mathscr{E}$ es una función de mL dada por la Fig. 14-9 o por la ec. (14-13).

Considerémos dos lechos catalíticos: uno formado por partículas de tamaño R_1 y otro formado por partículas de tamaño R_2. En la región de operación en la que es despreciable la resistencia a la difusión en los poros, $\mathscr{E} = 1$, y por lo tanto para los dos lechos tenemos:

$$\frac{-r'_{A1}}{-r'_{A2}} = \frac{kC_{As}\mathscr{E}_1}{kC_{As}\mathscr{E}_2} = \frac{\mathscr{E}_1}{\mathscr{E}_2} = 1 \qquad (14\text{-}40)$$

Es decir, la velocidad de reacción basada en la unidad de masa de lecho es la misma para los dos lechos y es independiente del tamaño de las partículas.

En la región de fuerte resistencia en los poros, $\mathscr{E} = 1/mL$; por consiguiente, para los dos tamaños de partículas tenemos:

$$\frac{-r'_{A1}}{-r'_{A2}} = \frac{\mathscr{E}_1}{\mathscr{E}_2} = \frac{mL_2}{mL_1} = \frac{R_2}{R_1} \qquad (14\text{-}41)$$

Es decir, la velocidad de reacción varía en razón inversa al tamaño de las partículas.

¿Cómo establecemos la transición entre estas dos regiones? Si las experiencias originales con partículas de tamaños diferentes muestran velocidades idénticas, entonces la resistencia a la difusión en los poros es despreciable, por lo que han de efectuarse experiencias posteriores en condiciones tales que la resistencia a la difusión tenga cada vez más importancia con respecto a la resistencia a la reacción química. En otras palabras, hemos de hacer experiencias con partículas de tamaño cada vez mayor o temperaturas más elevadas, hasta que las velocidades en los dos lechos empiecen a ser diferentes. Al contrario, si estamos inicialmente en la zona de gran resistencia, las experiencias sucesivas han de efectuarse con partículas cada vez menores o a temperaturas más bajas. Así podemos trazar y ajustar la curva de $\mathscr{E}$ frente a mL.

Las reacciones de orden n presentan un comportamiento inesperado en la región de fuerte resistencia en los poros. Combinando la velocidad de orden n con el modulo generalizado de la ec. (14-19) resulta:

$$-r'_A = kC_{As}{}^n\mathscr{E} = kC_{As}{}^n \cdot \frac{1}{mL} = kC_{As}{}^n \cdot \frac{1}{L}\sqrt{\frac{2\mathscr{D}_e}{(n+1)kC_{As}^{n-1}}} = \left(\frac{2}{n+1}\cdot\frac{k\mathscr{D}_e}{L^2}\right)^{1/2} C_{As}^{(n+1)/2} \qquad (14\text{-}42)$$

Por lo tanto, una reacción de orden n se comporta como una reacción de orden $(n + 1)/2$, o sea

orden 0 se transforma en orden 1/2
orden 1 se mantiene en orden 1
orden 2 se transforma en orden 1,5
orden 3 se transforma en orden 2

Por otra parte, la dependencia de la reacción con la temperatura está afectada por la fuerte resistencia de los poros. A partir de la ec. (14-42) el coeficiente cinético observado para la reacción de orden n es:

$$k_{obs} = \left(\frac{2}{n+1} \cdot \frac{k\mathscr{D}_e}{L^2}\right)^{1/2}$$

Tomando logaritmos y diferenciando con respecto a la temperatura, y teniendo en cuenta que tanto la velocidad de reacción como la extensión del proceso difusional depende de la temperatura, resulta:

$$\frac{d(\ln k_{obs})}{dT} = \frac{1}{2}\left[\frac{d(\ln k)}{dT} + \frac{d(\ln \mathscr{D}_e)}{dT}\right] \tag{14-43}$$

Cuando la dependencia de la difusión * y de la reacción con la temperatura es del tipo de Arrhenius, tenemos:

$$k = k_0 e^{-E_{verd}/RT} \quad \text{y} \quad \mathscr{D}_e = \mathscr{D}_{e0} e^{-E_{dif}/RT}$$

y sustituyendo en la ec. (14-43) resulta:

$$E_{obs} = \frac{E_{verd} + E_{dif}}{2} \tag{14-44}$$

Como la energía de activación para las reacciones en fase gaseosa suele ser bastante alta, del orden de 20-60 kcal, mientras que para la difusión es pequeña (del orden de 1 kcal a la temperatura ambiente, o 4 kcal a 1000 °C), podemos escribir aproximadamente:

$$E_{obs} \simeq \frac{E_{verd}}{2} \tag{14-45}$$

* Se puede *ajustar* cualquier proceso a una función de la temperatura del tipo de Arrhenius, siempre que el intervalo de temperaturas no sea demasiado grande. Para los intervalos de temperaturas considerados en las reacciones, no ofrece ninguna dificultad este tipo de ajuste en los procesos de difusión.

Estos resultados muestran que la energía de activación observada para las reacciones que están influenciadas por la fuerte resistencia en los poros es aproximadamente la mitad de la energía de activación real.

Resumiendo tenemos: La existencia de fuerte difusión en los poros puede determinarse:

1. Por calculo, si se conoce $\mathscr{D}_e$ [véanse las ecs. (14-25), (14-26) y (14-27)].
2. Por comparación de la velocidad para distintos tamaños de partículas.
3. Teniendo en cuenta la disminución de la energía de activación de la reacción al aumentar la temperatura, acompañada de un posible cambio en el orden de reacción.

Reacción química. Las ecuaciones cinéticas basadas en los distintos modelos de centros activados pueden obtenerse por los métodos indicados por Yang y Hougen (1950) o Corrigan (1955). Sin embargo, como esto requiere un amplio programa. de investigación y puede sustituirse de alguna manera por las expresiones lineales correspondientes si ha de considerarse la. resistencia difusional, utilizaremos solamente las formas empíricas de ecuaciones cinéticas más sencillas para representar la cinética cuando la etapa controlante es la de fenómenos de superficie. En ausencia de difusión en la película y en el poro la velocidad de reacción de superficie puede establecerse entonces de modo directo.

DISTRIBUCIÓN DEL PRODUCTO EN LAS REACCIONES MÚLTIPLES

La mayor parte de las reacciones catalizadas por sólidos son reacciones múltiples; estas reacciones ocurren conjuntamente y los productos originados se descomponen mas tarde. Entre los productos formados suele ser uno solamente el deseado, y ha de hacerse máximo su rendimiento.

Las reglas generales para hacer máximo un producto determinado indicadas para las reacciones homogéneas, también se aplican satisfactoriamente a las reacciones catalizadas por sólidos. En el capítulo 7 hemos deducido estas reglas y las hemos relacionado con el tipo de modelos de flujo a emplear en el reactor. Como resumen teníamos: Para las reacciones en paralelo la clave para lograr rendimientos óptimos era mantener dentro del reactor los niveles de los reactantes adecuados, altos o bajos; mientras que para las reacciones en serie la clave consistía en evitar la mezcla de fluidos de composiciones diferentes.

En las reacciones catalíticas, la resistencia difusional puede originar que el fluido contenido en el interior de la pastilla del catalizador tenga composición diferente a la del fluido que le rodea, lo que puede dar lugar a una distribución diferente del producto de la que se podrá obtener cuando existe homogeneidad. Consideremos la diferencia entre la distribución del producto verdadera (en la superficie del catalizador) y la observada (sustancia que entra en el seno de la corriente gaseosa desde el catalizador). Conociendo las razones de esta diferencia podemos

deducir el modo de controlar las condiciones de operación para obtener el rendimiento global más favorable del producto deseado.

En función de los rendimientos fraccionales podemos decir que el rendimiento fracciona1 global Φ se calcula a partir del rendimiento fracciona1 instantáneo observado φ_{obs}, mientras que este último está relacionado con el rendimiento fraccional instantáneo verdadero φ_{verd}, basado en lo que ocurre en la superficie interior del catalizador. Así:

$$\varphi \text{ verdadero } \xrightarrow[\text{cinética de la reacción}]{\text{propiedades del catalizador}} \varphi \text{ observado } \xrightarrow[\text{capítulo 7}]{\text{métodos del}} \Phi$$

Vamos a estudiar a continuación cómo se modifica el rendimiento fracciona1 instantáneo en varios tipos de reacciones cuando la resistencia a la difusión en los poros es el factor controlante; en el capítulo 7 ya hemos visto cómo se efectúa el cálculo del rendimiento fracciona1 global en los reactores para determinados modelos de flujo del fluido. Por otra parte, no consideraremos la resistencia de la película al transporte de materia ya que es muy poco probable que su efecto influya sobre la velocidad.

Descomposición de un solo reactante por dos caminos

Consideremos la descomposición en paralelo

$$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} R(\text{deseado}), & r_R = k_1 C_A^{a_1} \\ \xrightarrow{k_2} S(\text{no deseado}), & r_S = k_2 C_A^{a_2} \end{cases} \tag{1446}$$

que tiene un rendimiento fraccional instantáneo en cualquier elemento de la superficie del catalizador

$$\varphi_{verd}\left(\frac{R}{R+S}\right) = \frac{r_R}{r_R + r_S} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1)C_A^{a_2 - a_1}} \tag{14-47a}$$

que para las reacciones de primer orden resulta:

$$\varphi_{verd} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1)} \tag{14-47b}$$

La resistencia a la difusión en los poros como factor controlante. En estas condiciones tenemos

$$r_R = k_1 C_{Ag}{}^{a_1} \cdot \mathscr{E}_1 = k_1 C_{Ag}{}^{a_1} \cdot \frac{1}{mL}$$

y con la ec. (14-42)

$$r_R \cong k_1 C_{Ag}{}^{a_1} \cdot \frac{1}{L} \left[\frac{4\mathscr{D}}{(a_1 + a_2 + 2)(k_1 + k_2) C_{Ag}^{a_1 - 1}} \right]^{1/2}$$

Utilizando una expresión similar para r_s y sustituyendo ambas en la ecuación de definición de φ, resulta:

$$\varphi_{obs} \cong \frac{1}{1 + (k_2/k_1) C_{Ag}^{(a_2 - a_1)/2}} \tag{14-48a}$$

y para reacciones del mismo orden o para reacciones de primer orden:

$$\varphi_{obs} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1)} \tag{14-48b}$$

Era de esperar este resultado, ya que las reglas del capítulo 7 sugieren que la distribución del producto para reacciones competitivas del mismo orden, no ha de estar afectada por la variación de la concentración de A en los poros.

Descomposición conjunta de dos reactantes

Consideremos una alimentación que consta de dos componentes y que ambos reaccionan al ponerlos en contacto con un catalizador sólido, del modo siguiente:

$$\begin{aligned} &A \xrightarrow{k_1} R(\text{deseado}), \qquad r_R = k_1 C_A{}^a \\ &B \xrightarrow{k_2} S(\text{no deseado}), \qquad r_S = k_2 C_B{}^b \end{aligned} \tag{14-49}$$

El rendimiento fraccional instantáneo del producto deseado es entonces:

$$\varphi_{verd}\left(\frac{R}{R + S}\right) = \frac{1}{1 + (k_2 C_B{}^b / k_1 C_A{}^a)} \tag{14-50a}$$

que para ‘las reacciones de primer orden resulta:

$$\varphi_{\text{verd}} = \frac{1}{1 + (k_2 C_B / k_1 C_A)} \tag{14-50b}$$

La resistencia a la difusión en los poros como factor controlante. En este régimen las velocidades de reacción observadas, dadas por la ec. (14-42). serán:

$$r_R = k_1 C_{Ag}{}^a \cdot \mathscr{E}_A = \left(\frac{2}{a+1} \cdot \frac{k_1 \mathscr{D}_B}{L^2}\right)^{1/2} C_{Ag}^{(a+1)/2}$$

$$r_S = k_2 C_{Bg}{}^b \cdot \mathscr{E}_B = \left(\frac{2}{b+1} \cdot \frac{k_2 \mathscr{D}_B}{L^2}\right)^{1/2} C_{Bg}^{(b+1)/2}$$

por consiguiente, el rendimiento fracciona1 observado será:

$$\varphi_{\text{obs}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{a+1}{b+1} \cdot \frac{k_2 \mathscr{D}_B C_{Bg}^{b+1}}{k_1 \mathscr{D}_A C_{Ag}^{a+1}}\right)^{1/2}} \tag{14-51 a}$$

Para las reacciones de primer orden resulta simplemente:

$$\varphi_{\text{obs}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{k_2 \mathscr{D}_B}{k_1 \mathscr{D}_A}\right)^{1/2} \frac{C_{Bg}}{C_{Ag}}} \cong \frac{1}{1 + \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} \frac{C_{Bg}}{C_{Ag}}} \tag{14-51 b}$$

Reacciones en serie

Consideremos las descomposiciones sucesivas de primer orden. como ejemplo característico de reacción donde el producto deseado puede descomponerse posteriormente:

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$$

Cuando la reacción en la superficie es la etapa controlante de la velocidad, C_A no desciende en el interior de las partículas del catalizador, y las velocidades reales son las observadas, es decir:

$$\varphi_{\text{obs}} = \varphi_{\text{verd}} \quad \text{o} \quad \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{\text{obs}} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{\text{verd}} \tag{14-52}$$

La resistencia a la difusión en los poros como factor controlante. Un análisis similar al de la página 517. empleando las expresiones cintticas apropiadas, da la relación entre las concentraciones de las sustancias en el seno de la corriente gaseosa (o a la entrada de los poros) para cualquier punto del reactor; así, la expresión diferencial (para más detalles véase Wheeler. 1951 y compárese con la ec. 7-32) resulta:

$$\frac{dC_{Rg}}{dC_{Ag}} = -\frac{1}{1+\gamma} + \gamma \frac{C_{Rg}}{C_{Ag}}, \qquad \gamma = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} \qquad (14\text{-}53)$$

Para flujo en mezcla completa, integrando con $C_{R0} = 0$, resulta:

$$C_{Rg} = \frac{1}{1+\gamma} \cdot \frac{C_{Ag}(C_{A0} - C_{Ag})}{C_{Ag} + \gamma(C_{A0} - C_{Ag})} \qquad (14\text{-}54)$$

Para flujo en pistón, integrando con $C_{R0} = 0$, tenemos:

$$\frac{C_{Rg}}{C_{A0}} = \frac{1}{1+\gamma} \cdot \frac{1}{1-\gamma} \left[\left(\frac{C_{Ag}}{C_{A0}}\right)^{\gamma} - \frac{C_{Ag}}{C_{A0}} \right] \qquad (14\text{-}55)$$

Comparando las ecs. (14-54) y (14-55) con las expresiones correspondientes cuando no hay resistencia en los poros, ecs. (7-36) y (7-33), se encuentra que en este caso la distribución de A y R viene dada por una relación que contiene la raíz cuadrada de la relación verdadera de *k*, con una nueva modificación que consiste en que C_{Rg} está dividida por $1 + \gamma$. El rendimiento máximo de R está afectado del mismo modo. Por consiguiente, para flujo en pistón la ec. (3-52) se modifica para dar:

$$\frac{C_{Rg,\text{máx}}}{C_{A0}} = \frac{\gamma^{\gamma/1-\gamma}}{1+\gamma}, \qquad \gamma = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} \qquad (14\text{-}56)$$

y para flujo en mezcla completa, la ec. (7-23) se modifica para dar:

$$\frac{C_{Rg,\text{máx}}}{C_{A0}} = \frac{1}{(1+\gamma)(\gamma^{1/2}+1)^2} \qquad (14\text{-}57)$$

Este análisis y la Tabla (14-1) muestran que el rendimiento de R es casi la mitad cuando existe fuerte resistencia a la difusión en los poros.

Tabla 14-1 Efecto de la difusión en los poros para las reacciones de primer orden en serie

	$C_{Rg,máx}/C_{A0}$ para flujo en pistón			$C_{Rg,máx}/C_{A0}$ para flujo mezcla completa		
k_2/k_1	Sin resistencia	Fuerte resistencia	Disminución %	Sin resistencia	Fuerte resistencia	Disminución %
$\frac{1}{64}$	0,936	0,650	30,6	0,790	0,486	38.5
$\frac{1}{16}$	0,831	0,504	39,3	0,640	0,356	44,5
$\frac{1}{4}$	0,630	0,333	47,6	0,444	0229	48,5
1	0,368	0,184	50	0,250	0,125	50
4	0,157	0,083	47,2	0,111	0,057	48,5
16	0,051	0,031	38.2	0,040	0,022	44,5

Para un estudio más detallado sobre la variación de la distribución del producto debida a efectos difusionales, véase Wheeler (1951).

Extensión a los catalizadores reales

Hasta ahora hemos considerado que las partículas del catalizador tenían solamente poros de un solo tamaño; sin embargo, los catalizadores reales tienen poros de distintos tamaños. Un buen ejemplo de ello lo tenemos en las pastillas de catalizador formadas por compresión de un polvo poroso; en este caso quedan grandes poros entre las partículas de polvo y pequeños poros dentro de cada partícula. En una primera aproximación podemos representar esta estructura por poros de dos tamaños, como se indica en la Fig. 14-16.

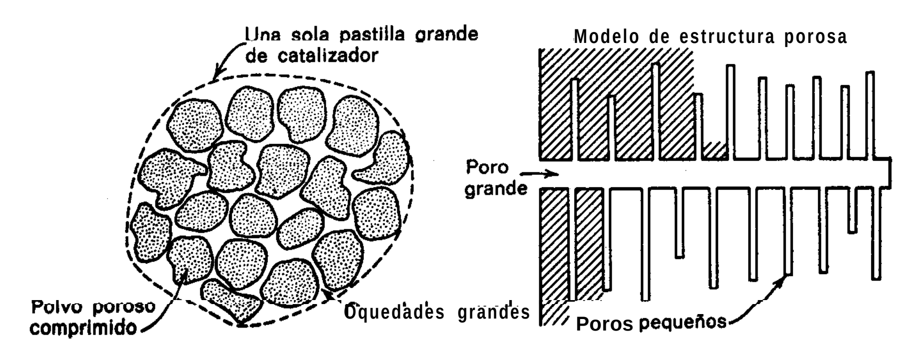


Fig. 14-16. Estructura porosa, con dos tamaños de poros como modelo de una pastilla de polvo poroso comprimido

Si definimos por a el grado de ramificación de una estructura porosa de modo que

a = 0 represente una partícula no porosa

a = 1 represente una partícula de poros de un solo tamaño

a = 2 represente una partícula con dos tamaños de poros. etc.

cualquier partícula real de catalizador podrá caracterizarse por algún valor de a.

En los casos en que la resistencia a la difusión en los poros es el factor controíante, en estructuras de poros de un solo tamaño, ya sabemos que el orden de reacción observado; la energía de activación, y la relación de k en reacciones múltiples, serán diferentes del valor real. Por consiguiente

$$\text{para } a = 1 \quad \begin{cases} E_{obs} = \frac{1}{2}E_{dif} + \frac{1}{2}E \\ n_{obs} = 1 + \dfrac{n-1}{2} \\ \left(\dfrac{k_2}{k_1}\right)_{obs} = \left(\dfrac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} \ldots \text{para reacciones simultaneas} \end{cases} \qquad (14\text{-}58)$$

Carberry (1962 *a*, 1962 *b*), Tartarelli (1968) y otros autores han extendido este tipo de análisis a otros valores de a y a reacciones reversibles. Así, para dos tamaños de poros donde la reacción se efectúa principalmente en los poros más pequeños (el área es mucho mayor), mientras que los poros de ambos tamaños ofrecen fuerte resistencia a la difusión, se encuentra:

$$\text{para } a = 2 \quad \begin{cases} E_{obs} = \frac{3}{4}E_{dif} + \frac{1}{4}E \\ n_{obs} = 1 + \dfrac{n-1}{4} \\ \left(\dfrac{k_2}{k_1}\right)_{obs} = \left(\dfrac{k_2}{k_1}\right)^{1/4} \ldots \text{para reacciones simultáneas} \end{cases} \qquad (14\text{-}59)$$

De modo más general, para una estructura porosa arbitraria:

$$\text{para cualquier } a \quad \begin{cases} E_{obs} = \left(1 - \dfrac{1}{2^a}\right)E_{dif} + \dfrac{1}{2^a}E \\ n_{obs} = 1 + \dfrac{n-1}{2^a} \\ \left(\dfrac{k_2}{k_1}\right)_{obs} = \left(\dfrac{k_2}{k_1}\right)^{1/2^a} \ldots \text{para reacciones simultaneas} \end{cases} \qquad (14\text{-}60)$$

‘Estas conclusiones muestran que para valores grandes de a la difusión juega un papel cada vez más importante, la energía de activación observada desciende hasta la correspondiente a la de difusión, y el orden de reacción se aproxima a la unidad. Por consiguiente, para una estructura porosa con un valor de a desconocido, la única estimación fidedigna de la relación verdadera de k ha de hacerse a partir de determinaciones experimentales efectuadas en condiciones tales que la difusión en los poros no sea significativa. Por otra parte, calculando la relación entre los valores de k cuando la resistencia a través de los poros es grande y cuando esta resistencia es despreciable, puede calcularse el valor de a. Esto, a su vez, nos informa sobre la estructura geométrica de los poros del catalizador.

Ejemplo 14-1. Investigación del mecanismo controlante de la velocidad.

Se ha realizado una experiencia para medir la velocidad de descomposición de A, utilizando un determinado catalizador, obteniéndose los datos que después se indican:

(a) ¿Es presumible que la resistencia al transporte de masas en la película afecte a la velocidad?

(b) ¿Podría haberse realizado esta experiencia en un régimen de fuerte resistencia a la difusión en los poros?

(c) ¿Serán de esperar variaciones de temperatura en el interior de las pastillas, o a través de la película gaseosa?

Datos. Para partículas esféricas:

$d_p = 2{,}4$ mm o $L = R/3 = 0{,}4$ mm $= 4 \times 10^{-4}$ m catal.

$D_e = 5 \times 10^{-5}$ m³/h. m catal. (difusividad efectiva de masa)

$k_{ef} = 0{,}4$ kcal/h. m catal. °K (conductividad térmica efectiva)

Para la película gaseosa que rodea a la pastilla (según datos de la bibliografía):

$h = 40$ kcal/h · m² catal. °K (coeficiente de transmisión del calor)

$k_g = 300$ m³/h · m² catal. (coeficiente de transporte de masas)

Para la reacción:

$\Delta H_r = -40$ kcal/mol A (exotérmica)

$C_{Ag} = 20$ mol/m³ (a 1 atm y 336° C)

$-r'''_{A,obs} = 10^5$ mol/h · m³ catal

Suponiendo la reacción de primer orden.

Solución.

(a) ***Transporte de materia a través de la película.*** De la ec. 14-39, introduciendo valores numéricos tenemos

$$\frac{\text{velocidad observada}}{\text{velocidad de la película}} = \frac{k_{obs}V_p}{k_g S_{ex}} = \frac{(-r'''_{A,obs}/C_{Ag})(\pi d_p^3/6)}{k_g(\pi d_p^2)} = \frac{-r'''_{A,obs}}{C_{Ag}k_g}\frac{d_p}{6}$$

$$= \frac{10^5 \text{ mol/h} \cdot \text{m}^3 \text{ cat}}{(20 \text{ mol/m}^3)(300 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2 \text{ cat})} \cdot \frac{2.4 \times 10^{-3} \text{ m cat}}{6}$$

$$= \frac{1}{150}$$

La velocidad observada es muy inferior a la velocidad de transporte de materia a través de la película limitante. En consecuencia la velocidad de reacción no será afectada por la resistencia al transporte de materia a través de la película.

(b) ***Fuerte resistencia a la difusión en los poros.*** Las ecs. (14-25) y (14-26) nos permiten determinar si la resistencia a la difusión en los poros es el factor controlante:

$$\frac{(-r'''_A)_{obs}L^2}{\mathscr{D}_e C_{As}} = \frac{(10^5 \text{ mol/h}\cdot\text{m}^3 \text{ cat})(4 \times 10^{-4} \text{ m cat})^2}{(5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{m cat})(20 \text{ mol/m}^3)} = 16$$

Este valor es mayor que la unidad, la difusión a través de los poros tiene gran influencia y hace que disminuya la velocidad de reacción.

(c) ***Operaciones no isotérmicas.*** El límite superior estimado para la variación de temperatura nos la dan las ecs. (14-28) y (14-29). En consecuencia, dentro de la pastilla

$$\Delta T_{\text{máx, pastilla}} = \frac{\mathscr{D}_e(C_{As} - 0)(-\Delta H_r)}{\kappa_{ef}}$$

$$= \frac{(5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{m cat})(20 \text{ mol/m}^3)(40 \text{ kcal/mol})}{(0{,}4 \text{ kcal/h}\cdot\text{m cat}\cdot{}^\circ\text{K})}$$

$$= 0{,}1^\circ\text{C}$$

A través de la película gaseosa:

$$\Delta T_{\text{máx, película}} = \frac{L(-r'''_{A,obs})(-\Delta H_r)}{h}$$

$$= \frac{(4 \times 10^{-4} \text{ m})(10^5 \text{ mol/h}\cdot\text{m}^3)(40 \text{ kcal/mol})}{(40 \text{ kcal/h}\cdot\text{m}^2\cdot{}^\circ\text{K})}$$

$$= 40^\circ\text{C}$$

Estos cálculos muestran que la pastilla se mantiene a una temperatura prácticamente uniforme, aunque podría estar a temperatura más alta que la del fluido que las rodea.

En los cálculos de este problema se han utilizado coeficientes próximos a los observados en los sistemas reales gas-sólido y los resultados concuerdan con lo que hemos etudiado en este capítulo.

Ejemplo **14-2. Determinación** de la **ecuación cinética a partir** de un reactor diferencial

La reacción **catalítica**

$$A \rightarrow 4R$$

se ensaya a 3,2 atm y 117 °C en un reactor de flujo en pistón que contiene 0,01 kg de catalizador y emplea una alimentación formada por un producto parcialmente convertido y 20 litros/h de A puro sin reaccionar. Los resultados son los siguientes:

Experiencia	1	2	3	4
$C_{A,\text{entr.}}$ mol/litro	0.100	0,080	0.060	0,040
$C_{A,\text{sal.}}$ mol/litro	0,084	0,070	0,055	0,038

Determínese la ecuación cinética para esta reacción.

Solución. Como ta variación máxima de la concentración con respecto al valor medio, es del 8 % (experiencia 1), podemos considerar que es un reactor diferencial; por consiguiente, para calcular la velocidad de reacción podemos aplicar la ec. (14-36).

Basando la conversión para todas las experiencias en A puro a 3,2 atm y 117 "C, tenemos

$$C_{A0} = \frac{N_{A0}}{V} = \frac{p_{A0}}{RT} = \frac{3.2 \text{ atm}}{(0{,}082 \text{ litro}\cdot\text{atm/mol}\cdot{}^\circ\text{K})(390^\circ\text{K})} = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$$

Y

$$F_{A0} = C_{A0}v = \left(0{,}1 \frac{\text{mol A}}{\text{litro}}\right)\left(20 \frac{\text{litro}}{\text{h}}\right) = 2 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Como la densidad varía con la reacción, las concentraciones y las conversiones **están** relacionadas por:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \qquad \text{o} \qquad X_A = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A(C_A/C_{A0})}$$

donde $\varepsilon_A = 3$ para la base seleccionada (A puro).

En la Tabla **14-E2** se muestran los detalles de los cálculos. Representando $-r_A'$ frente a C_A, como se indica en la Fig. **14-E2,** se obtiene una recta que pasa por el origen, lo que nos indica que la **descomposición** es de primer orden.

Tabla 14-E2

$\frac{C_{A,entr.}}{C_{A0}}$	$\frac{C_{A,sal.}}{C_{A0}}$	$C_{A,med.}$ mol/litro	$X_{A,entr.} = \dfrac{1 - \frac{C_{A,entr.}}{C_{A0}}}{1 + \varepsilon_A \frac{C_{A,entr.}}{C_{A0}}}$	$X_{A,sal.} = \dfrac{1 - \frac{C_{A,sal.}}{C_{A0}}}{1 + \varepsilon_A \frac{C_{A,sal}}{C_{A0}}}$	$\Delta X_A = X_{A,sal.} - X_{A,ent.}$	$-r_A' = \dfrac{\Delta X_A}{W/F_{A0}}$
1	0.84	0,092	$\frac{1 - 1}{1 + 3} = 0$	$\frac{1 - 0{,}84}{1 + 3(0{,}84)} = 0{,}0455$	0.0455	$\frac{0.0455}{0{,}01/2} = 9{,}1$
0,8	0.70	0,075	0.0588	8.0968	0,0380	7,6
0,6	0,55	0,057s	0.1429	0.1698	0.0269	5.4
0,4	0.38	0.039	0;2727	0,2897	0,0170	3,4

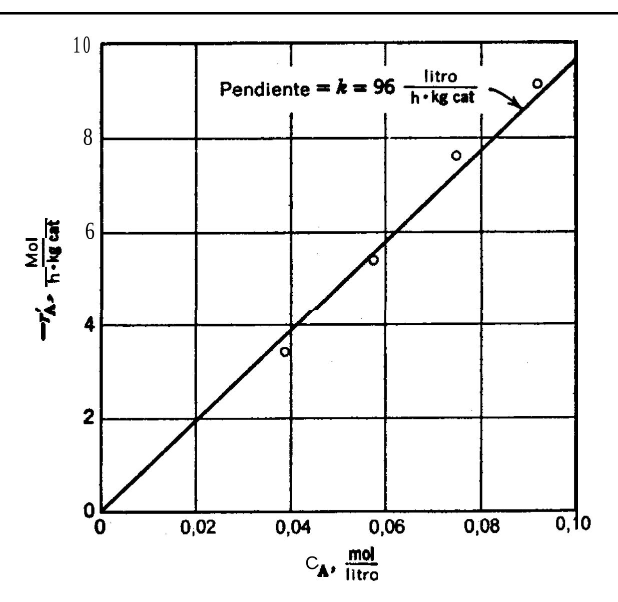


Fig. 14-E2

A partir de la Fig. 14-E2 se calcula la velocidad en función de los moles de A que han reaccionado/(h) (kg de catalizador), resultando:

$$-r'_A = -\frac{1}{W}\frac{dN_A}{dt} = \left(96\ \frac{\text{litro}}{\text{h}\cdot\text{kg cat}}\right)\left(C_A,\ \frac{\text{mol}}{\text{litro}}\right)$$

Ejemplo 14-3. Determinación de la ecuación cinética a partir de un reactor integral

La reacción catalítica

$$A \rightarrow 4R$$

se estudia en un reactor de flujo en pistón empleando distintas cantidades de catalizador con una alimentación de 20 l/h de A puro a 3,2 atm y 117 °C. Las concentraciones de A en la corriente de salida para distintas experiencias son las siguientes:

Experiencia	1	2	3	4	5
Catalizador empleado, kg	0,020	0,040	0.080	0,120	0,160
$C_{A,sal}$, mol/litro	0,074	0.060	0,044	0.035	0,029

a) Determínese la ecuación cinética para esta reacción, empleando el método integral de análisis.

b) Repítase el apartado *a*) empleando el método diferencial de análisis.

Solución. a) Análisis integral. A partir del ejemplo 14-1 tenemos para todas las experiencias

$$C_{A0} = 0{,}1 \text{ mol/litro}$$
$$F_{A0} = 2 \text{ mol/h}$$
$$\varepsilon_A = 3$$

Como la variación de concentración durante las experiencias es significativa, hemos de considerar que el reactor experimental es un reactor integral.

Como primera aproximación ensayaremos una expresión cinética de primer orden. Si esta no se ajusta a los datos, ensayaremos otras formas sencillas hasta conseguir una adaptación. Con las dimensiones y unidades adecuadas, la ecuación de diseño para el flujo en pistón es

$$\frac{W,\ \text{kg cat}}{F_{A0},\ \dfrac{\text{mol A}}{\text{h}}} = \int_{X_A=0}^{X_A=0{,}35} \frac{dX_A,\ \dfrac{\text{moles de A que han reaccionado}}{\text{moles de A en la alimentación}}}{-r'_A,\ \dfrac{\text{moles de A que han reaccionado}}{\text{h}\cdot\text{kg cat}}}$$

Cuando la cinética es de primer orden y manteniendo unidades consistentes, se deduce

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_A}\frac{dX_A}{kC_A} = \frac{1}{kC_{A0}}\int_0^{X_A}\frac{1+\varepsilon_A X_A}{1-X_A}\,dX_A$$

Para evaluar la integral empleamos la ec. (5-22), y tenemos:

$$k\,\frac{C_{A0}W}{F_{A0}} = (1 + \varepsilon_A)\ln\frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A$$

y sustituyendo ε_A, C_{A0} y F_{A0} tenemos:

$$\left(4\ln\frac{1}{1 - X_A} - 3X_A\right) = k\left(\frac{W}{20}\right)$$

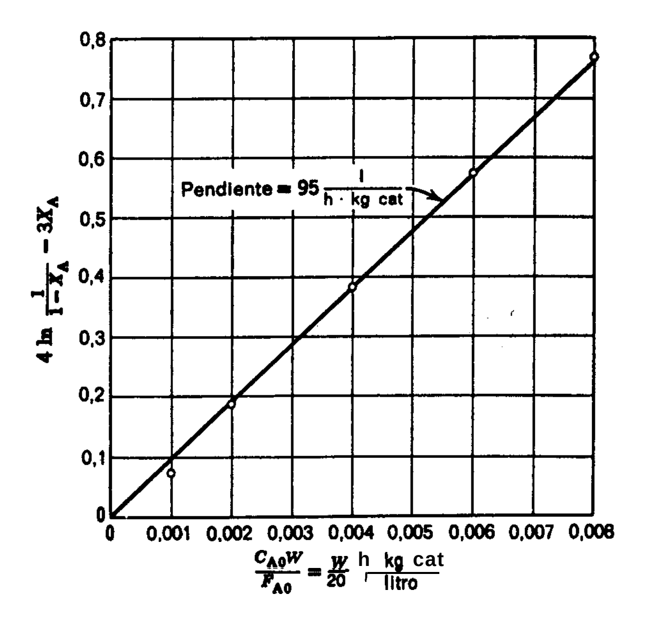


Fig. 14-E3a

Los dos términos entre parentesis son proporcionales a k, la constantes de proporcionalidad. Evaluando estos términos en la Tabla 14-E3 *a* para los datos indicados y representándolos en la Fig. 14-E3 *a*, observamos que no hay razón alguna para suponer que el comportamiento no es lineal. Por consiguiente, podemos concluir que la ecuación cinética de primer orden se ajusta satisfactoriamente a los datos. Empleando el valor de k evaluado a partir de la Fig. 14-E3 *a* tenemos:

$$-r'_A = \left(95\,\frac{\text{litro}}{\text{h}\cdot\text{kg cat}}\right)\left(C_A, \frac{\text{mol}}{\text{litro}}\right)$$

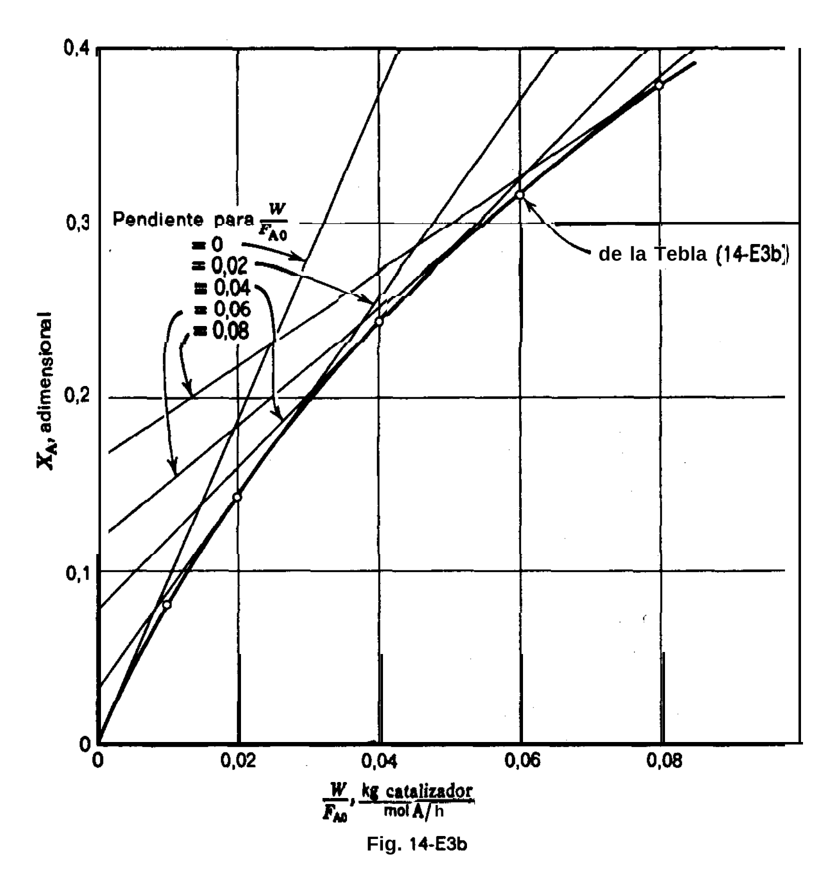


Fig. 14-E3b

6) Análisis diferencial. **La ec.** (14-37) muestra que la velocidad de **reacción** viene dada por la pendiente de la curva de X_A frente a W/F_{a0}. Los datos de la Tabla **14-E3 *b* basados** en la medida de las pendientes de la curva de la Fig. **14-E3** *b* muestran cómo se calcula la velocidad de **reac-**

Tabla **14-E3*a***

X_A (de la Tabla 13-E3*b*)	$4 \ln \frac{1}{1 - X_A}$	$3X_A$	$\left(4 \ln \frac{1}{1 - X_A} - 3X_A\right)$	W, kg	$\frac{W}{20}$
0,0808	0.3372	0,2424	0.0748	0.02	0,001
0.1429	0,6160	0.4287	0.1873	0.04	0,002
0.2415	1.1080	0.7245	0.3835	0.08	0.004
0,317	1.5268	0.95 1	0.5758	0,12	0,006
0,379	1,908	1.137	0.771	0.16	0,008

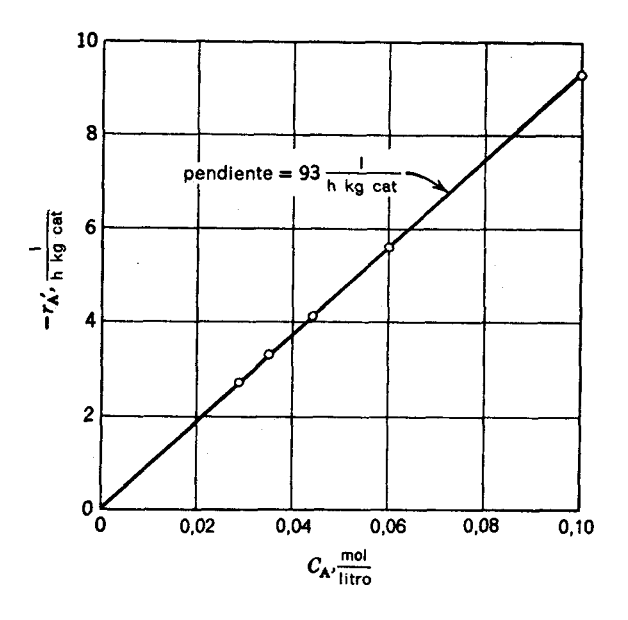


Fig. 14-E3c

ción para distintos valores de C_A. La relación lineal entre $-r_A$ y C_A en la Fig. 14-E3*c* da para la ecuación cinética:

$$-r'_A = \left(93 \frac{\text{litro}}{\text{h}\cdot\text{kg cat}}\right)\left(C_A, \frac{\text{mol}}{\text{litro}}\right)$$

Tabla 14-E3*b*

W	$\frac{W}{F_{A0}}$	$\frac{C_{A,sal}}{C_{A0}}$	$X_A = \frac{1 - \frac{C_A}{C_{A0}}}{1 + \varepsilon_A \frac{C_A}{C_{A0}}}$	$-r'_A = \frac{dX_A}{d\left(\frac{W}{F_{A0}}\right)}$ (dc la fig.13-E3*b*)
0	0	1	0	$\frac{0,4}{0,043} = 9,3$
0,02	0,01	0.74	0.0808	—
0,04	0.02	0,60	0.1429	5.62
0,08	0,04	0.44	0,2415	4.13
0.12	0.06	0.35	0,317	3.34
0.16	0,08	0.29	0,379	2,715

Ejemplo 14-4. Cálculo del tamaño del reactor a partir de la ecuación cinética. Considérese la reacción catalítica del ejemplo 14-2. Partiendo de la ecuación cinética encontrada y supuesto el flujo en pistón, determínese la cantidad de catalizador necesario para una conversión del 35 % de A a R para un caudal de alimentación de 2000 mol de A/h a 3,2 atm y 117 "C, en un reactor de lecho de relleno.

Solución. La cantidad de catalizador necesario viene dada por la ecuación de diseño, para el flujo en pistón. Introduciendo en ella la expresión cinética de primer orden tenemos:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r'_A} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_A} = \frac{1}{kC_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{1+\varepsilon_A X_A}{1-X_A}\, dX_A$$

Utilizando la ec. (5-22) para calcular la integral, nos da

$$W = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}} \left[(1+\varepsilon_A) \ln \frac{1}{1-X_A} - \varepsilon_A X_A \right]$$

Sustituyendo los valores del ejemplo (14-2) en esta expresión, obtenemos el resultado final, 0 sea

$$W = \frac{2000 \dfrac{\text{mol A}}{\text{h}}}{\left(96 \dfrac{\text{litro}}{\text{h}\cdot\text{kg cat}}\right)\left(0{,}1 \dfrac{\text{mol A}}{\text{litro}}\right)} \left(4 \ln \frac{1}{0{,}65} - 1{,}05\right)$$

$$= 140 \text{ kg de catalizador}$$

Ejemplo 14-5. Cálculo del tamaño del reactor a partir de las concentraciones. Supongamos que para el ejemplo (14-2) disponemos de la siguiente gama de valores para la concentración

C_A, mol/ litro	0.039	0,057s	0.075	0.092
$-r'_A$, mol A/h·kg cat	3.4	5,4	7.6	9.1

Partiendo de estos datos y sin utilizar la ecuación cinética, calcúlese directamente la cantidad necesaria de catalizador en un lecho reileno, necesario para tratar 2000 mol/h de A puro a 117 °C (o $C_{A0} = 0{,}1$ mol/litro, $\varepsilon_A = 3$) y 35 % de conversión.

Nota: Información cinética semejante puede obtenerse en un reactor diferencial (ver tabla 14-E2), en un reactor integral (ver tabla 14-E36) o en otros tipos de reactores experimentales.

Solución. Para calcular la cantidad de catalizador necesaria, sin utilizar una expresión analítica para la relación de variación de la concentración, se requiere una integración gráfica de la ecuación de diseño para el flujo en pistón, o sea

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{0{,}35} \frac{dX_A}{-r'_A}$$

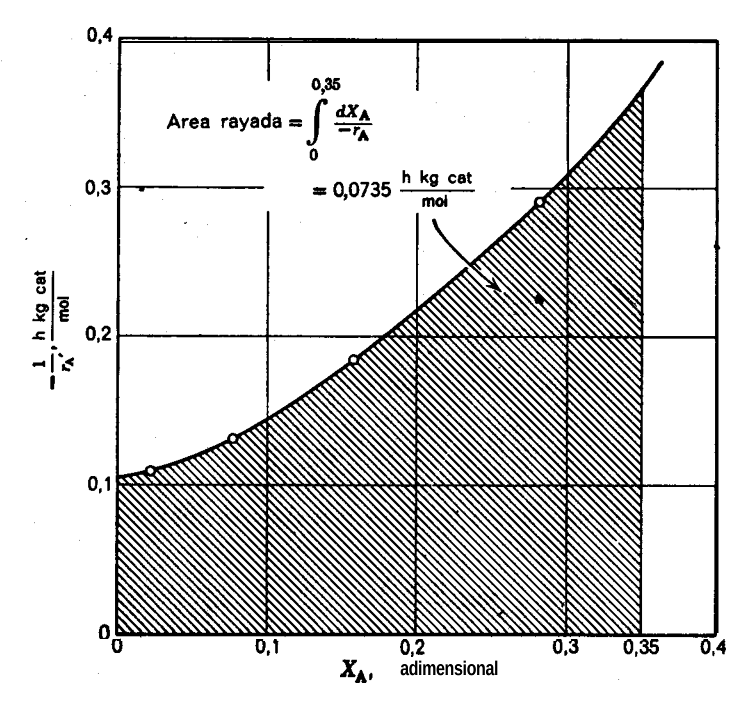


Fig. 14-E5

La variación de $1/-r'_A$ frente a X_A se detalla en la tabla 14-E5 y está representada gráficamente en la Fig. (13-E5). Efectuando la integración gráfica nos da

$$\int_0^{0,35} \frac{dX_A}{-r'_A} = 0,0735$$

de donde

$$W = \left(2000 \frac{\text{mol A}}{\text{h}}\right)\left(0.0735 \frac{\text{h kg cat}}{\text{mol A}}\right) = 147 \text{ kg de catalizador}$$

Tabla 14-E5

$-r'_A$ (dado)	$\frac{1}{-r'_A}$	C_A (dado)	$X_A = \frac{1 - C_A/0,1}{1 + 3C_A/0,1}$
3.4	0,294	0,039	0.2812
5.4	0,186	0.0575	0.1563
7,6	0,1316	0.075	0.0778
9.1	0,110	0.092	0,02275

APLICACIÓN AL DISEÑO

El contacto del reactante gaseoso con el catalizador sólido puede efectuarse de muchas maneras y cada una ofrece ventajas y desventajas específicas. En la Fig. 14-17 se representan varios tipos de contacto. Pueden dividirse en dos grandes grupos: Los reactores de lecho fijo de las Figs. 14-17, *a, b* y *c,* y los reactores de lecho fluidizado de las Figs. 14- 17 *d,* e y *f.* El reactor de lecho móvil de la Fig. 14-17 *g* es un caso intermedio que presenta algunas de las ventajas y desventajas de los' reactores de lecho fijo y los de lecho fluidizado. Comparando las ventajas de estos tipos de reactores observamos lo siguiente:

1. La circulación de gases a través de lechos fijos se aproxima al flujo en pistón, y es completamente diferente en los lechos fluidizados de borboteo donde el flujo es complejo, no está bien conocido pero difiere mucho del flujo en pistón, y presenta un bypass considerable. Este comportamiento es inadecuado desde el punto de vista de un contacto efectivo, por necesitarse mucha mayor cantidad de catalizador para conversiones elevadas del gas, y disminuye mucho la cantidad de producto intermedio que puede formarse en reacciones en serie. Por consiguiente, si la eficacia de contacto en el reactor es de importancia primordial resulta más adecuado el reactor de lecho fijo.

2. Puede resultar difícil el control adecuado de la temperatura en lechos fijos grandes, debido a que estos sistemas se caracterizan por una conductividad calorífica baja y por un gran desprendimiento o absorción de calor. Por consiguiente, en reacciones muy exotérmicas es muy probable que se formen zonas calientes o frentes calientes móviles que 'pueden perjudicar al catalizador. Por el contrario, la mezcla rápida de sólidos en los lechos fluidizados permite un control fácil y adecuado operando en condiciones prácticamente isotérmicas. Por lo tanto, si las operaciones han de efectuarse en un intervalo estrecho de temperaturas, bien por la naturaleza explosiva de la reacción o por consideraciones de distribución del producto, será más adecuado el lecho fluidizado.

3. Los lechos fijos no pueden emplear tamaños muy pequeños de catalizador, debido a la formación de «tapones» y a que se originan perdidas de presión elevadas, mientras que los lechos fluidizados son adecuados para emplear partículas de tamaño pequeño; por consiguiente, para reacciones muy rápidas en la superficie, en las que la difusión en los poros y en la película gaseosa pueden ser las etapas controlante de la velocidad, los lechos fluidizados con su vigoroso contacto gas-sólido y el empleo de partículas pequeñas, permitirán un empleo mucho más eficaz del catalizador.

4. Si hemos de tratar (regenerar) frecuentemente el catalizador debido a que se desactiva rápidamente, entonces el estado fluidizado análogo al estado líquido, facilita el bombeo de una unidad a otra. Esta característica de contacto de los lechos fluidizados proporciona grandes ventajas para este tipo de sólidos con respecto a las operaciones en lecho fijo.

Una vez hechas estas consideraciones, volvamos a la Fig. 14-17. La Fig. 14-17 *a* corresponde a un lecho de relleno típico con todas sus ventajas e inconvenientes. La Fig. 14-17 *b* muestra cómo puede reducirse el problema de las zonas calientes considerablemente aumentando la superficie de refrigeración. La Fig. 14-17 c muestra cómo la refrigeración entre etapas puede permitir un control mejor de la temperatura. Obsérvese que en la primera etapa, en la que la reacción es mas rápida, se mantiene una conversión baja, por existir menos catalizador que en las otras. Estas unidades pueden estar incorporadas en una sola carcasa o instalarse separadamente con intercambiadores de calor entre etapas.

En la Fig 14-17 *d* se representa un reactor de lecho fluidizado para el caso de un catalizador estable que no necesita regenerarse. Los tubos del cambiador de calor están dentro del lecho para separar o suministrar calor, y controlar así la temperatura. La Fig. 14-17 e muestra el caso de una catalizador que se desactiva y que continuamente ha de separarse y regenerarse. En la Fig. 14-17 *f* se representa una unidad de tres etapas en contracorriente que es muy eficaz para evitar los inconvenientes de los lechos fluidizados con respecto al contacto inadecuado. En la Figura 14-17 g se representa un reactor de lecho móvil. Estas unidades presentan las ventajas del flujo en pistón y las desventajas de las partículas de tamaño grande en los lechos fijos; pero también presentan las ventajas del bajo coste del manejo del catalizador de los lechos fluidizados.

Para obtener el diseño óptimo han de sopesarse numerosos factores, pudiendo ocurrir que el mejor diseño corresponda al empleo de dos tipos de reactores distintos conectados en serie. Por ejemplo, para conseguir conversiones altas en reacciones fuertemente exotérmicas puede resultar conveniente el empleo de un lecho fluidizado seguido de un lecho fijo.

Las principales dificultades para el diseño de reactores catalíticos se reducen a las cuestiones siguientes: el modo de tener en cuenta el comportamiento no isotérmico de. los lechos de relleno, y el modo de tener en cuenta el flujo no ideal del gas en lechos fluidizados.

Consideremos un lecho de relleno con intercambio de calor (Figs. 14-17 *a* y *b*). En la Fig. 14-18 se representan los flujos de calor y materia que se producen en un tubo con lecho de relleno y paredes refrigeradas, para una reacción exotérmica. El eje central estará a temperatura más alta que las paredes, la reacción será más rápida y los reactantes se consumirán más rápidamente, de ahí que haya que considerar gradientes radiales de todos los tipos.

El análisis detallado de esta situación debería incluir la dispersión radial simultánea de calor y materia, así como la posible dispersión axial. Para establecer un modelo matemático hemos de saber cuáles son las simplificaciones que pueden hacerse, el modelo que resulta adecuado a la situación real, así como el comportamiento inestable y las zonas calientes. Estas cuestiones han sido consideradas por muchos investigadores y se han buscado muchas soluciones precisas; sin embargo, desde el punto de vista de la predicción y el diseño, la situación actual no es todavía

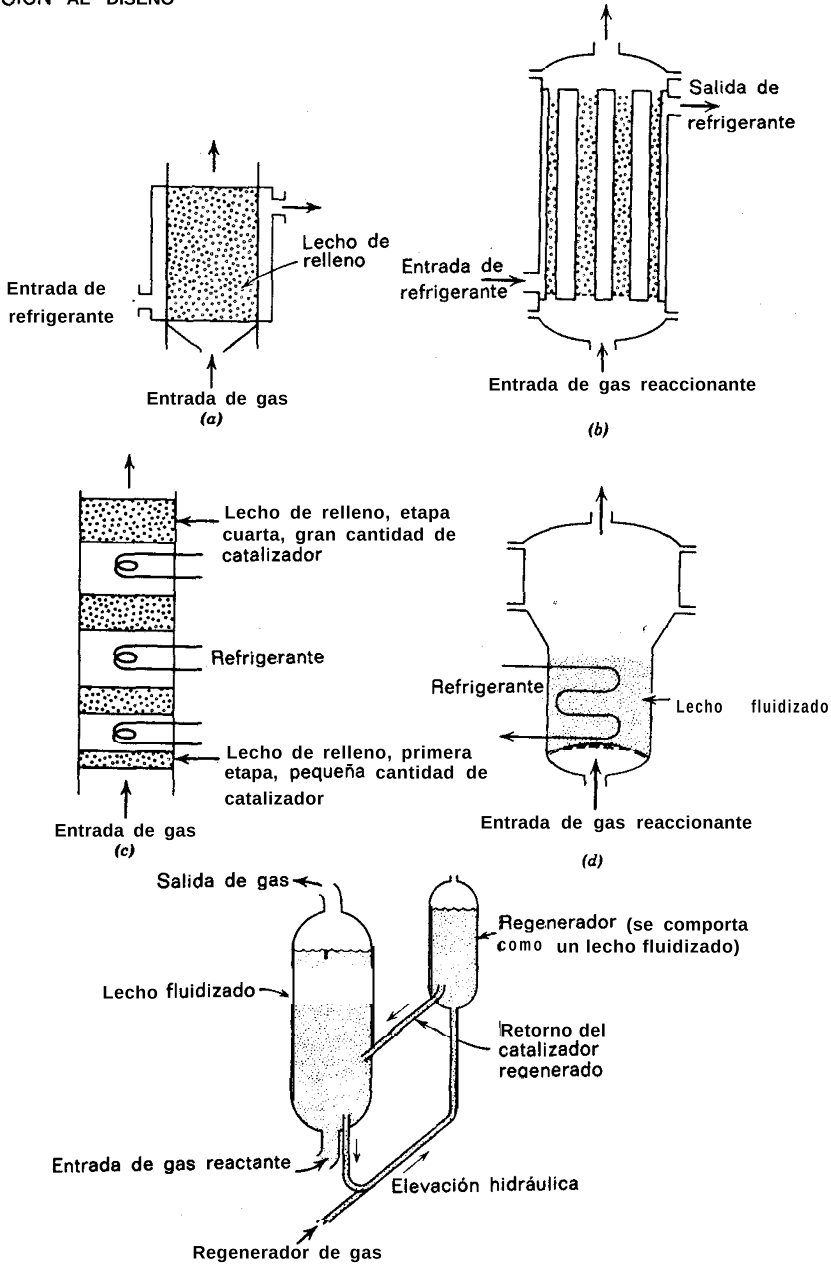


Fig. 14-17. Distintos tipos de reactores catalíticos

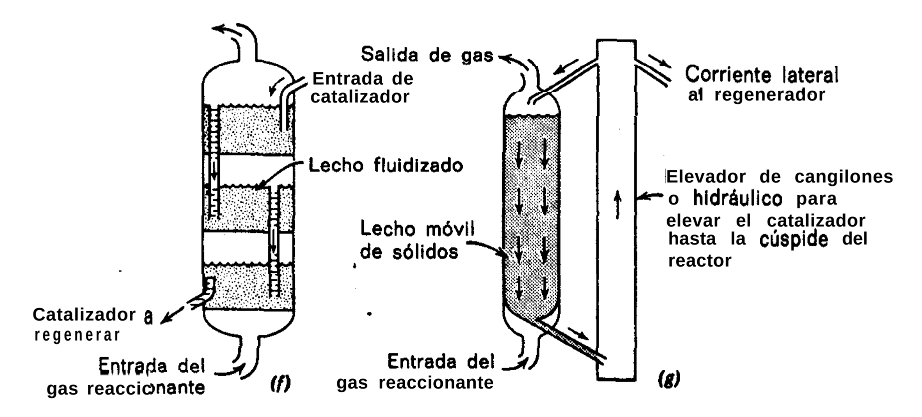


Fig. 14-17. Distintos tipos de reactores cataliticos (Continuación).

la que desearíamos. El tratamiento de este problema es *muy* difícil y no lo *consi*deraremos aquí. Froment (1970) presenta una amplia revisión de lo que se ha hecho en este campo.

El reactor adiabático de lecho de relleno por etapas de la Fig. 14-17 c presenta unas características diferentes. Como no hay transmisión de calor en la zona de reacción, la temperatura y la conversión están relacionadas de modo sencillo, por lo que pueden aplicarse directamente los métodos del capítulo 8. Examinemos distintos modos de disponer las etapas y la transmisión de calor para comprobar que es un dispositivo versátil que puede aproximarse mucho al óptimo.

El diseño de lechos fluidizados con gas, actualmente aún no es digno de confianza debido a que no puede predecirse con seguridad el tipo de flujo que se desarrollará en el lecho. Esta forma de contacto es particularmente susceptible de una mala distribución del gas, sedimentación parcial de sólidos y otros comportamientos anómalos. Prescindiendo de *esta* dificultad y para aclarar la aproximación que debería utilizarse, concluimos este capítulo con una breve presentación de un modelo que tiene en cuenta las características principales del contacto no ideal en este tipo de reactores.

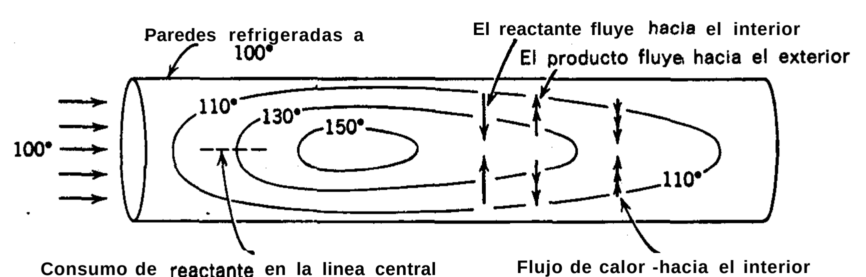


Fig. 14-18. Perfil de temperaturas en un reactor de lecho de relleno para una reacción exotérmica en el que se observa cómo este perfil crea un movimiento radial de calor y materia

Reactores adiabáticos de lecho de relleno por etapas

Los lechos adiabáticos de relleno por etapas, con flujo de gas e intercambio de calor adecuados, son sistemas versátiles que, en la práctica, son capaces de aproximarse a cualquier progresión de-temperatura deseada. El cálculo y el diseño de estos sistemas es sencillo y se puede esperar que el funcionamiento real se aproxime mucho al predicho.

Veamos el procedimiento de diseño para la reacción simple A $\rightarrow$ R de cualquier cinética, pudiendo extenderse fácilmente este procedimiento a otros tipos de reacciones. Consideremos, en primer lugar, diferentes métodos de operación de estos reactores, comparándolos después, y estableciendo finalmente cuál es el más favorable.

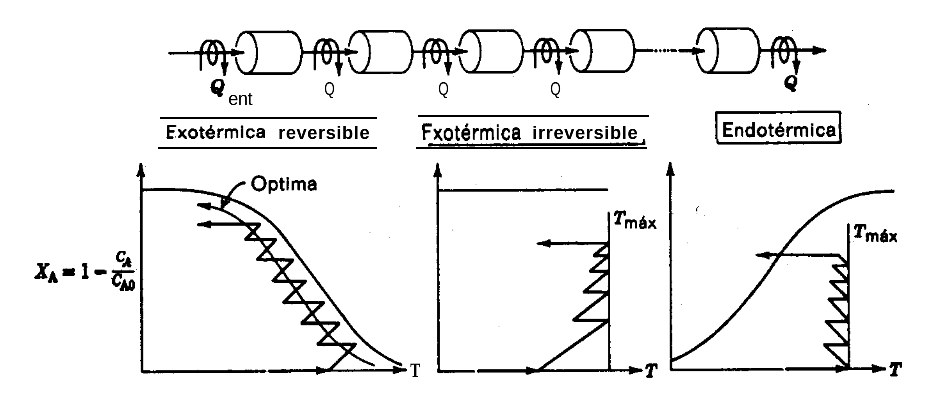


Fig. 14-19. Esquema representativo del modo en que un lecho de relleno por etapas puede aproximarse a la progresión de temperatura óptima

Lechos de relleno por etapas con enfriamiento entre etapas.* En el capítulo 8 hemos estudiado cómo han de modificarse las condiciones del sistema reaccionante para seguir la progresión de temperatura óptima. Cuando se dispone de muchas etapas podemos aproximarnos mucho a esta progresión, como se indica en la Figura 14-19.

Para cualquier número de etapas conocido, las condiciones óptimas de operación se reducen a hacer mínima la cantidad total necesaria de catalizador. **Veamos** el procedimiento empleado para un funcionamiento en dos etapas con ***reacciones exotérmicas reversibles,*** que se indica en la Fig. 14-20. En esta figura el brea total bajo la curva representativa de $-1/r'_A$ frente a X_A ha de hacerse mínima. Para la

- **Esta sección es una continuación directa de las págs. del capítulo 8, por lo que recomendamos que el lector se familiarice bien con lo expuesto en ellas antes de proseguir aquí.**

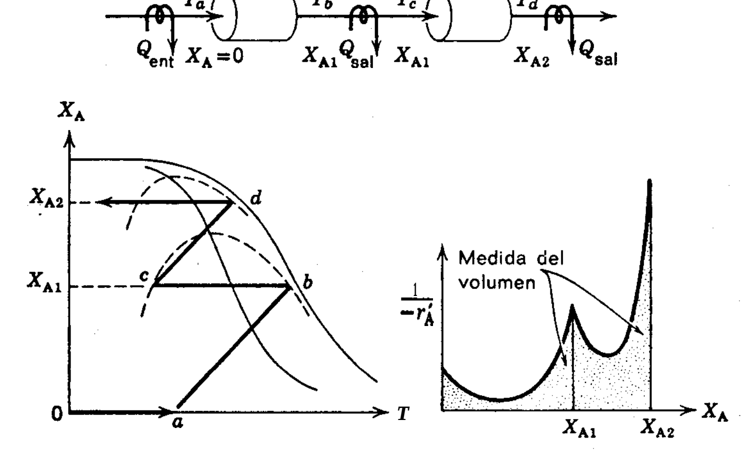


Fig. 14-20. Reactor óptimo de lecho de relleno en dos etapas

determinación de este óptimo tenemos tres variables que podemos modificar a voluntad: la temperatura de entrada (punto T_a), la cantidad de catalizador empleado en la primera etapa (localizado el punto b sobre la adiabática), y la cantidad de calor intercambiado entre las dos etapas (localizado el punto c a lo largo de la línea bc). Podemos reducir el problema de la determinación de tres variables (5 variables en el caso de 3 etapas, etc.) a un problema de determinación de una variable, en el que se supone solamente un valor de T_a. El procedimiento es el siguiente:

1. Suponemos un valor de T_a.
2. Nos desplazamos a lo largo de la línea adiabática hasta que se cumpla la condición siguiente:

$$\int_{ent}^{sal} \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{-r'_A}\right) dX_A = 0 \tag{14-61}$$

De este modo obtenemos el punto b de la Fig. 14-20, es decir la cantidad de catalizador necesario en la primera etapa, así como la temperatura de salida de los productos de esta etapa. Puede no ser conveniente utilizar el criterio de la ecuación (14-61). especialmente en el diseño preliminar; una alternativa sencilla es el de cálculo por tanteo. Generalmente dos o tres tanteos elegidos cuidadosamente, manteniéndonos alejados de las condiciones de velocidad baja, son suficientes para un buen diseño, próximo al óptimo.

3. **Enfriamos** hasta el punto c, que tiene la misma velocidad de reacción que en el punto b, por lo tanto:

$$(-r'_A)_{\text{que sale del reactor}} = (-r'_A)_{\text{que entra en el siguiente reactor}} \tag{14-62}$$

4. Nos 'desplazamos a lo largo de la línea adiabática hasta que se cumpla la condición de la ec. (14-61). obteniendo el punto *d*.

5 *a*. Si la conversión correspondiente al punto *d* es la conversión final deseada hemos elegido correctamente el valor de T_a; por lo tanto, la transmisión de calor entre las dos etapas y la distribución del catalizador entre las mismas (dada por las áreas bajo las curvas de $-1/r'_A$, frente a X_A) son tales que hacen mínima la cantidad total de catalizador.

5 *b*. Si la conversión correspondiente al punto *d* no es la conversión final deseada, hemos. de efectuar el tanteo con una temperatura de entrada T_a distinta. Generalmente con tres tanteos nos aproximaremos mucho al valor óptimo.

Para tres o más etapas el procedimiento es una extensión directa del método anterior, y sigue siendo aún un problema de una variable. Este procedimiento fue desarrollado inicialmente por Konoki (1956 *a*) y más tarde, independientemente, por Horn (1961 *a*).

El número de etapas a emplear estará determinado por consideraciones del coste global, de modo que en la práctica efectuaremos el estudio primero para 1 etapa, después para 2, etc., hasta obtener el coste mínimo.

Se han deducido criterios análogos a los de las ecs. (14-61) y (14-62) para la mayoría de los modelos de contacto a considerar; sin embargo, estos criterios son bastante más laboriosos que los de las ecs. (14-61) y (14-62). En consecuencia, unos cuantos tanteos, manteniéndonos lo más alejados posible de las regiones de velocidad baja, nos aproximarán mucho a las condiciones óptimas de operación, siendo éste el procedimiento recomendado.

Vamos a considerar a continuación los otros dos casos representados en la Figura 14-19. Para ***reacciones exotérmicas irreversibles*** Konoki (1956 ***b)*** presentó también el criterio para determinar las condiciones de operación óptimas. Para ***reacciones endotérmicas*** no se ha deducido todavía el criterio óptimo. En todos los casos se recomienda el método de cálculo por tanteo manteniéndonos alejados de las regiones de velocidades bajas.

Lechos de relleno por etapas con recirculación. En este caso, tenemos un sistema flexible que puede aproximarse al flujo en mezcla completa y, como tal, es capaz de evitar regiones de velocidad baja. En la Fig. 14-21 se representa una operación en dos etapas con relación de recirculación **R** = 1 y con alimentación **a la** temperatura T_f; se puede extender directamente a tres o más etapas.

Konoki (1961) presentó el criterio para las condiciones óptimas de operación; sin embargo, para el diseño previo serán suficiente unos cuantos tanteos adecuados para aproximarnos a las condiciones óptimas.

En las operaciones con recirculación puede situarse los cambiadores de calor en distintos lugares, sin que efecten a lo que ocurre en el reactor. En la Fig. 14-21 se representa uno de estos casos, y en la Fig. 14-22 se representan otras alternativas. La mejor localización dependerá de la conveniencia para la puesta en funcionamiento y de que esta localización conduzca al coeficiente de transmisión de calor

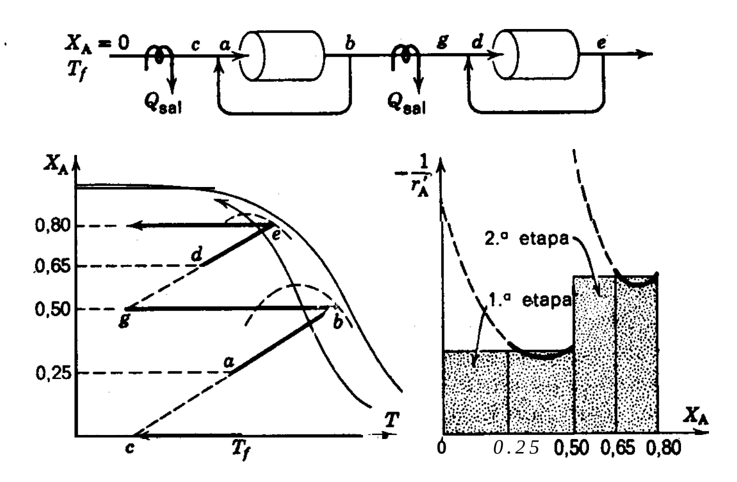


Fig. 14-21. Reactor óptimo de lecho de relleno con recirculación en dos etapas. Las conversiones indicadas representan una relación de recirculación R = 1, en ambas etapas

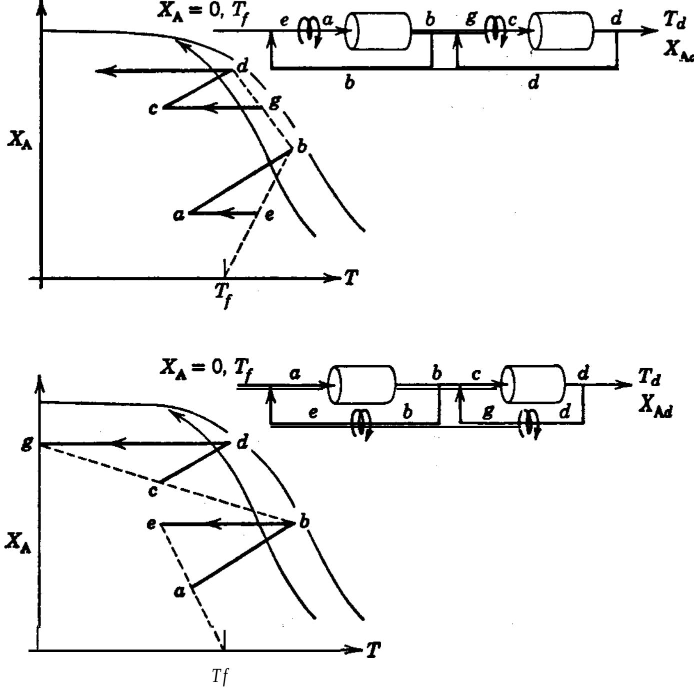


Fig. 14-22. Distintos modos de situar los cambiadores de calor para efectuar la misma operación que en la Fig. 14-21

más alto (obsérvese que la disposición de los intercambiadores de la Fig. 14-22 *a* presenta un flujo de fluido más alto que la disposición de la Fig. 14-22 *b*.

Reactores de mezcla completa por etapas. Cuando la recirculación es muy elevada, los reactores por etapas con recirculación se aproximan al flujo en mezcla completa. En este caso los reactores deberían operar sobre la línea de progresión de temperatura óptima, como se indica en la Fig. 14-23; la mejor distribución del catalizador entre las etapas se determina haciendo máxima el área del rectángulo (véase la Fig. 6-11 y el problema 6-16). En efecto, necesitamos elegir la distribución del catalizador de modo que sea máxima el área KLMN lo que hará mínima el área sombreada de la Fig. 14-23.

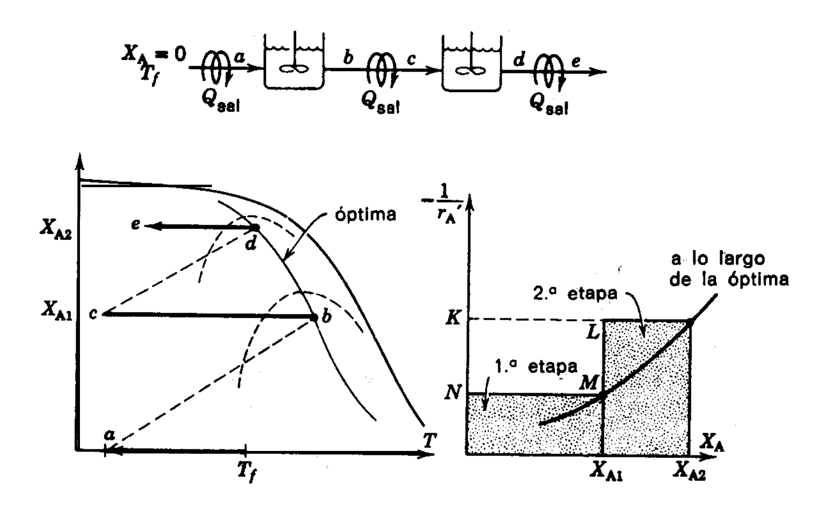


Fig. 14-23. Dispositivo reactor óptimo da mezcla completa en dos etapas (recirculación infinita para lecho de relleno en etapas)

Refrigeración por inyección de alimentación fría. Una forma de eliminar los intercambiadores de calor entre las etapas es mediante la adición adecuada de alimentación fría en la segunda etapa y en etapas sucesivas del reactor. El procedimiento se representa en la Fig. 14-24. El criterio para las condiciones óptimas de operación fue dado por Konoki (1960), y de forma algo diferente, por Horn (1961 *b*). Encontraron que el grado de refrigeración viene dado tambitn por la ec. (14-62) y se representa en la Fig. 14-24.

Con refrigeración por inyección el cálculo del volumen del reactor por medio de la curva $1/-r'_A$ frente a X_A se hace más complicado, debido a que se han de considerar distintas cantidades de alimentación en cada etapa. También se puede refrigerar por inyección de un fluido inerte; esto afectará tanto a la curva $1/-r'_A$ frente a X_A, como a la curva de T frente a X_A.

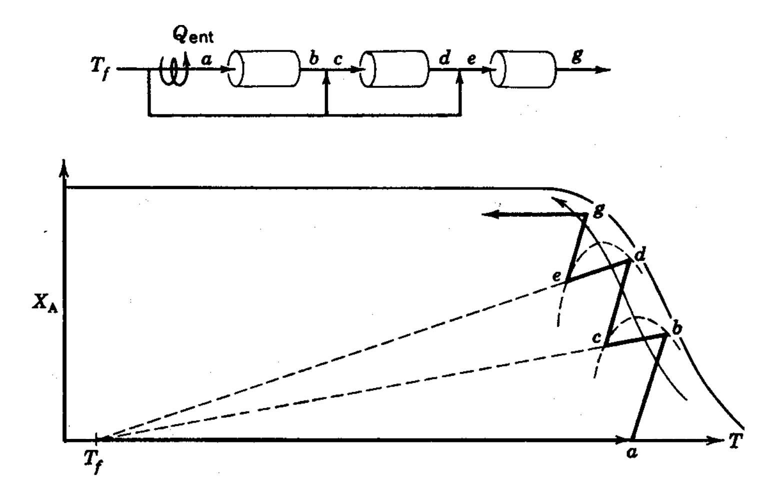


Fig. 14-24. La refrigeración por inyección de alimentación fría elimina los cambiadores de calor entre las etapas

Elección del sistema de contacto. Dadas las muchas, alternativas de tipos de contacto, vamos a sugerir cuando es más favorable un tipo u otro.

1. En las reacciones endotérmicas la velocidad disminuye siempre con la conversión; por consiguiente, hemos de utilizar flujo en pistón sin recirculación (véase el capítulo 8). En las reacciones exotérmicas el mejor esquema de contacto viene determinado por la pendiente de la línea adiabática. Las consideraciones efectuadas a continuación se refieren al caso de reacciones exotérmicas.

2. En igualdad de las demás condiciones, la refrigeración por inyección fria tiene la ventaja de ser menos costosa, ya que no se necesitan intercambiadores de calor entre etapas. Sin embargo, este tipo de refrigeración sólo se puede realizar cuando la temperatura de la alimentación sea muy inferior a la temperatura de reacción y, además, cuando la temperatura no varíe mucho durante la reacción. Estas condiciones podemos resumirlas del modo siguiente:

Se puede efectuar la refrigeración por inyección de la alimentación fría cuando:

$$T_{\text{reacción}} - T_f > \frac{C_p}{-\Delta H_r}$$

En la Fig. 14-25 se representan dos casos: uno en el que puede utilizarse la refrigeración por inyección de alimentación fría y otro en que no puede utilizarse.

3. Para reacciones exotérmicas, si la pendiente de la línea adiabática es pequeña (gran elevación de la temperatura durante la reacción) resulta ventajoso evitar el rtgimen de temperatura baja cuando la velocidad es muy baja; por 10

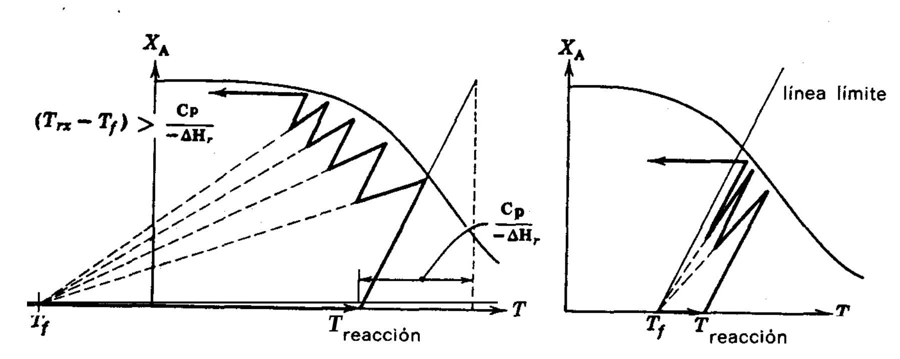


Fig. 14-25. Casos en que debe utilizarse la refrigeración por inyección de alimentación fría y casos en que no debe utilizarse

tanto, ha de utilizarse una recirculación elevada para aproximarnos al flujo en mezcla completa. Por el contrario, si la pendiente es alta (pequeña elevación de la temperatura durante la reacción) la velocidad disminuye con la conversión y ha de utilizarse flujo en pistón. Por regla general, para un reactante gaseoso puro, la pendiente de la adiabática es pequeña; para un gas diluido o para un líquido, es grande. Como ejemplo consideremos un reactante con C_p = 10 cal/mol, y AH, = 30 000 cal/mol. En este caso:

Para una corriente de gas reactante puro:

$$\text{pendiente} = \frac{C_p}{-\Delta H_r} = \frac{10}{30000} = \frac{1}{3000}$$

Para una corriente de gas reactante diluido al 1 %:

$$\text{pendiente} = \frac{C_p}{-\Delta H_r} = \frac{1000}{30\,000} = \frac{1}{30}$$

Para una disolución líquida uno molar:

$$\text{pendiente} = \frac{C_p}{-\Delta H_r} = \frac{1000}{30000} = \frac{1}{30}$$

En la Fig. 14-26 se representan las líneas adiabáticas para estos casos, aclarando así estas consideraciones.

4. Para reacciones exotérmicas por etapas las consideraciones anteriores pueden resumirse en lo siguiente:

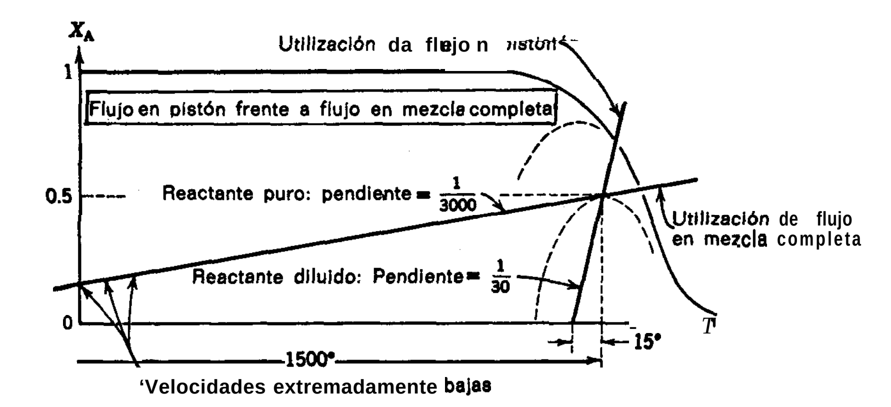


Fig. 14-26. Esquema representativo de por qué se utiliza flujo en pistón para líneas adiabáticas de pendiente elevada, y flujo en mezcla completa (lechos de relleno con recirculación grande) pare lineas de pendiente pequeña

---

Para un gas puro utilicese una recirculación grande para aproximarse al flujo en mezcla completa.
*Para un gas diluido (o para un *liquido), cuando no sea necesario un gran precalentamiento de la alimentación, utilícese flujo en pistón.*
Para un gas diluido (o para una disolución), cuando sea necesario un gran precalentamiento para alcanzar la temperatura de reacción, utilicese inyección de alimentación fria.

Reactor de lecho fluidizado

Cualquiera que sea el sistema reaccionante, si disponemos de una representación adecuada de la cinética química y del flujo a través del recipiente, podemos deducir una ecuación de diseño que se aproxime al comportamiento de este sistema. En los reactores de lecho fluidizado, la dificultad ha sido siempre la repra sentación del flujo; en el capítulo 9 hemos esbozado algunas de las muchas aproximaciones que se han intentado. Veamos ahora el modo de deducir la ecuación de diseño para el modelo de flujo de tipo hidrodinámico, el modelo de lecho de borboteo, que se ha indicado en el capítulo 9.

Si suponemos un caudal de gas suficientemente elevado (lecho de borboteo vigoroso con grandes burbujas que ascienden a través del lecho), serán tan peque-

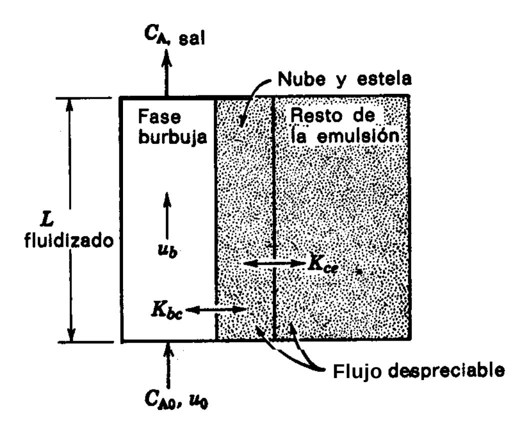


Fig. 14-27. Modelo de lecho fluidizado de borboteo utilizado como reactor.

ños el flujo de gas en la emulsión y el volumen de la nube, que podemos despreciar el flujo de gas a través de estas regiones. En consecuencia, como aproximación, podemos considerar que el flujo a través del lecho se produce solamente en la fase de burbuja, y el modelo de la Fig. 9-39 se reduce al representado en la Fig. 14-27.

Por lo tanto, si la reacción catalítica es de primer orden con $\varepsilon_A = 0$, es decir:

$$-r_A''' = -\frac{1}{V_{\text{sólidos}}}\frac{dN_A}{dt} = kC_A \qquad (14\text{-}63)$$

tenemos para la reacción y desaparición de A en una burbuja ascendente (véase la Figura 14-27) :

$$\begin{pmatrix}\text{desaparición de la}\\ \text{burbuja de gas}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{reacción en}\\ \text{la burbuja}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{transporte a la}\\ \text{nube y la estela,}\end{pmatrix} \qquad (14\text{-}64\ a)$$

$$\begin{pmatrix}\text{transporte a la}\\ \text{nube y la estela}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{reacción en la}\\ \text{nube y la estela}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{transporte a}\\ \text{la emulsión}\end{pmatrix} \qquad (14\text{-}64\ b)$$

$$\begin{pmatrix}\text{transporte a}\\ \text{la emulsión}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{reacción en}\\ \text{la emulsión}\end{pmatrix} \qquad (1444\ c)$$

En términos matemáticos estas expresiones serán.:

$$-r_{A,b} = -\frac{1}{V_{\text{burbuja}}}\frac{dN_A}{dt} = \gamma_b k C_{Ab} + K_{bc}(C_{Ab} - C_{Ac}) \qquad (14\text{-}65a)$$

$$K_{bc}(C_{Ab} - C_{Ac}) = \gamma_c k C_{Ac} + K_{ce}(C_{Ac} - C_{Ae}) \qquad (14\text{-}653)$$

$$K_{ce}(C_{Ac} - C_{Ae}) = \gamma_e k C_{Ae} \qquad (14\text{-}65c)$$

donde, por definición:

$$\gamma_b = \frac{\text{volumen de los sólidos dispersos en las burbujas}}{\text{volumen de las burbujas}} \qquad (14\text{-}66\ a)$$

$$\gamma_c = \frac{\text{volumen de los sólidos dentro de las nubes y ‘de las estelas}}{\text{volumen de las burbujas}} \qquad (14\text{-}66\ b)$$

$$\text{Ye} = \frac{\text{volumen de los sólidos en la emulsión}}{\text{volumen de las burbujas}} \qquad (14\text{-}66\ c)$$

Experimentalmente se ha demostrado que:

$$\gamma_b = 0{,}001 \text{ a } 0{,}01 \qquad \text{y} \qquad \alpha = 0{,}25 \text{ a } 1.0 \qquad (14\text{-}67)$$

Con las expresiones del balance de materia, ecs. (9-66) a (9-75), también podemos demostrar que:

$$\gamma_c = (1 - \epsilon_{mf})\left[\frac{3u_{mf}/\epsilon_{mf}}{u_{br} - u_{mf}/\epsilon_{mf}} + \alpha\right] \qquad (14\text{-}68)$$

$$\gamma_e = \frac{(1 - \epsilon_{mf})(1 - \delta)}{\delta} - (\gamma_c + \gamma_b) \qquad (14\text{-}69)$$

Eliminando todas las concentraciones intermedias en la ec. (14-65), encontramos que:

$$-r_{A,b} = \left[\gamma_b k + \cfrac{1}{\cfrac{1}{K_{bc}} + \cfrac{1}{\gamma_c k + \cfrac{1}{\cfrac{1}{K_{ce}} + \cfrac{1}{\gamma_e k}}}}\right] C_A \qquad (14\text{-}70)$$

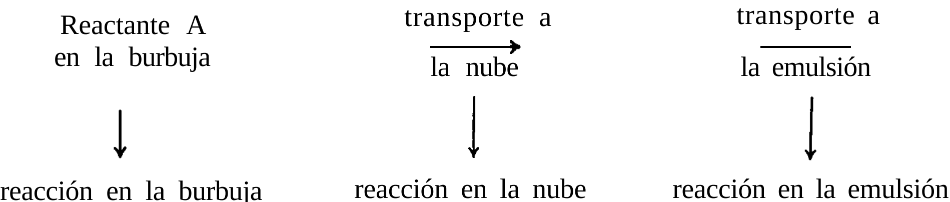
Integrando llegamos a la siguiente expresión de diseño para flujo en pistón del gas a través del lecho:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \left[\gamma_b k + \cfrac{1}{\cfrac{1}{K_{bc}} + \cfrac{1}{\gamma_c k + \cfrac{1}{\cfrac{1}{K_{ce}} + \cfrac{1}{\gamma_e k}}}}\right] \frac{L_{\text{fluidizado}}}{u_b} \qquad (14\text{-}71)$$

en la que, aproximadamente:

$$\frac{L_{\text{fluidizado}}}{u_b} = \left(\frac{1 - \epsilon_{\text{relleno}}}{1 - \epsilon_{mf}}\right) \frac{L_{\text{relleno}}}{u_{br}} \qquad (14\text{-}72)$$

y los cinco términos del corchete representan las resistencias complejas en serie-paralelo al transporte de materia y a la reacción, es decir:



Para una reacción muy rápida (valor alto de k) muy poco A llega a pasar a la emulsión, por lo que son dominantes los dos primeros términos del corchete. Para reacciones lentas los últimos términos del corchete se hacen cada vez más significativos.

Como el tamaño de la burbuja es la única magnitud que rige todas las magnitudes cinéticas con excepción de k, podemos representar la ecuación de diseño de un lecho fluidizado en función de d_b, como se hace en la Fig. 14-28. Observese

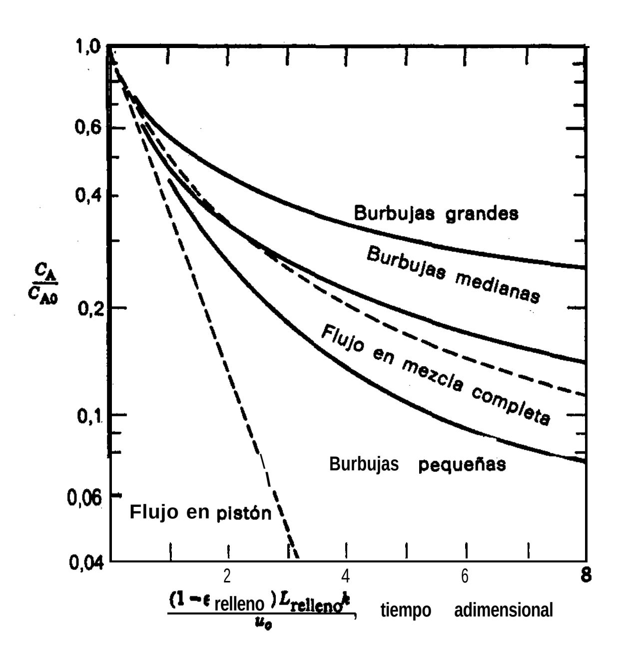


Fig. 14-28. Funcionamiento de un lecho fluidizado en función del tamaño de la burbuja determinado por aplicación de la ec. (14-71).

que valores altos de d_b proporcionan una eficacia pequeña debido al elevado bypass de las burbujas del gas, y a que la eficacia del lecho puede ser considerablemente menor al del flujo en mezcla completa.

Para reacciones múltiples el efecto de este flujo es todavía más significativo. Por consiguiente, para reacciones en serie, la disminución de la cantidad de producto intermedio formado puede ser, y generalmente es, muy considerable.

Kunii y Levenspiel (1969) presentan ejemplos que aclaran estos efectos, y otras discusiones y problemas sobre este modelo.

Consideraciones finales sobre los reactores de lecho fluidiiado. Como en los procesos a escala industrial se emplean grandes cantidades de gas, se necesitan lechos de gran diámetro y elevadas velocidades de'gas. Ambos factores conducen a lechos de borboteo vigorosos, con burbujas de gran tamaño, con un elevado bypass y un comportamiento deficiente. Ésta es la razón del intenso esfuerzo para explicar el comportamiento de los lechos en tales condiciones.

Sin embargo, desde el punto de vista del diseño, es preferible evitar este comportamiento en lugar de explicar y operar en estas condiciones. Con este fin han de tenerse en cuenta las siguientes consideraciones (véase la Fig. 14-29):

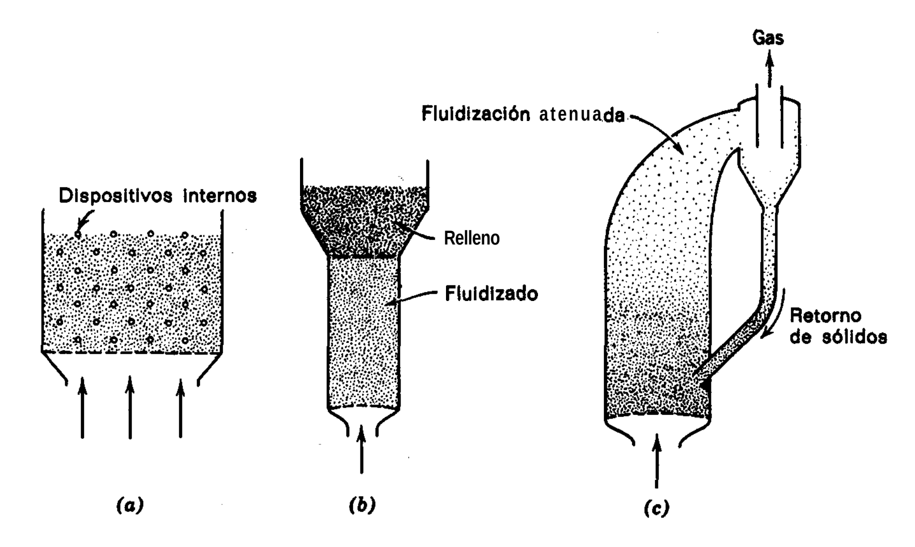


Fig. 14-29. Dispositivos para evitar desviaciones grandes en lechos con grandes burbujas; (a) el tamaño de las burbujas está limitado por la distancia entre los dispositivos internos; (b) el lecho de relleno permite una conversión elevada: (c) fluidización atenuada.

1. Introducir dispositivos internos en el lecho para impedir el crecimiento de las burbujas y disminuir el tamaño de las mismas.

2. Utilizar lechos de relleno fluidizado en los que el gas *pasa* primero *a* través de la sección fluidizada y después por la sección de relleno. Este tipo de esquema es muy adecuado cuando se requieren conversiones elevadas del gas.

3. Utilizar velocidades de gas lo suficientemente elevadas que den lugar a un arrastre (y retorno) apreciable de sólidos. En estas condiciones. el lecho se comporta como una emulsión pobre sin formación de burbujas y sin bypass considerable. En este caso se pueden emplear velocidades de gas mucho mayores, y con un diseño adecuado el flujo dé gas se aproxima al comportamiento del flujo en pistón.

Ejémplo 14-6. Conversión en un lecho fluidizado

En un reactor de relleno de laboratorio (L_m = 10 cm y u_0 = 2 cm/seg) la conversión es del 97 % para la reacción de primer orden $A \rightarrow R$.

a) **Calcúlese la** conversión en un lecho fluidizado más grande, a escala de planta piloto (L_m = = 100 cm y u_0 = 20 cm/seg), en el que se ha estimado que el tamaño de las burbujas es de 8 cm.

b) **Calcúlese** la conversión en un lecho de relleno en estas condiciones:

Datos. Experimentales:

$$u_{mf} = 3{,}2 \text{ cm/seg}$$
$$\epsilon_{mf} = \epsilon_m = 0{,}5$$

Bibliográficos:

$$\mathscr{D} = \mathscr{D}_e = 0{,}204 \ \text{cm}^2/\text{seg}$$
$$\alpha = 0{,}34$$

El subíndice m se refiere a las condiciones del lecho fijo o sedimentado.

Solución. Suponiendo flujo en pistón en un reactor de lecho fijo de laboratorio, la ecuación de diseño será:

$$\frac{V_s}{F_{A0}} = \int \frac{dX_A}{-r'''_A} = \int \frac{dX_A}{kC_{A0}(1 - X_A)}$$

Integrando da:

$$-\ln(1 - X_A) = \frac{kC_{A0}V_s}{F_{A0}} = \frac{k(1 - \epsilon_m)L_m}{u_o} \tag{i}$$

a partir de la cual encontramos que el coeficiente cinético de la reacción es:

$$k = \frac{u_o}{L_m(1 - \epsilon_m)} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{2 \ \text{cm/seg}}{(10 \ \text{cm})(1 - 0{,}5)} \ln \frac{100}{3} = 1{,}4 \ \text{seg}^{-1}$$

a) Operaciones en lecho fluidizado. La ecuación de diseño para la operación en lecho fluidizado viene dada por las ecs. (14-71) y (14-72). Evaluando los términos de esta expresión, encontramos a partir de la ec. (9-68):

$$u_{br} = 0{,}711(980 \times 8)^{1/2} = 63 \ \text{cm/seg}$$

de la ec. (9-69):

$$u_b = 20 - 3{,}2 + 63 = 79{,}8 \ \text{cm/seg}$$

de la ec. (9-70):

$$\delta = \frac{20 - 3{,}2}{79{,}8} = 0{,}2105$$

de la ec. (9-76):

$$K_{bc} = 4{,}5\left(\frac{3{,}2}{8}\right) + 5{,}85\left(\frac{0{,}204^{1/2} \times 980^{1/4}}{8^{5/4}}\right) = 2{,}892 \ \text{seg}^{-1}$$

de la ec. (9-77):

$$K_{ce} = 6{,}78\left(\frac{0{,}5 \times 0{,}204 \times 79{,}8}{8^3}\right)^{1/2} = 0{,}855 \ \text{seg}^{-1}$$

de la ec. (14-68):

$$\gamma_c = (1 - 0{,}5)\left[\frac{3(3{,}2)/0{,}5}{63 - 3{,}2/0{,}5} + 0{,}34\right] = 0{,}34$$

a partir de la ec. (14-69) (obsérvese que como $\gamma_b < 0{,}01$ puede despreciarse)

$$\gamma_e = \frac{(1 - 0{,}5)(1 - 0{,}2105)}{0{,}2105} - (0{,}34 + 0) = 1{,}53$$

Sustituyendo todos estos valores en las ecs. (14-71) y (14-72). (Obsérvese nuevamente que puede despreciarse γ_b)

$$\ln\frac{C_{A0}}{C_A} = \left[\sim 0 + \cfrac{1}{\cfrac{1}{2{,}892} + \cfrac{1}{(0{,}34)(1{,}4) + \cfrac{1}{\cfrac{1}{0{,}855} + \cfrac{1}{(1{,}53)(1{,}4)}}}}\right]\frac{100}{63}$$

$$= (0{,}79)\frac{100}{63} = 1{,}253$$

0 sea

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-1{,}253} = 0{,}285$$

obteniendo la conversión

$$X_{A,\text{fluidizado}} = 71{,}5\ \%$$

b) Operación en lecho de relleno. A partir de la ec. (1)

$$\ln\frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{(1{,}4\ s^{-1})(1 - 0{,}5)(100\ cm)}{20\ cm/s} = 3{,}5$$

de donde

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-3{,}5} = 0{,}03$$

0 sea

$$X_{A,\text{relleno}} = 97\%$$

REFERENCIAS

Aris, R., *Chem. Eng. Sci.*, 6, 262 (1957).

Bischoff, K. B., *Chem. Eng. Sci.*, 22, 525 (1967).

Boudart, M., *A. I. Ch. E. Journal*, 2, 62 (1956).

Butt, J. B., Bliss, H., y Walker, C. A., *A. I. Ch. E. Journal. 8, 42* **(1962).**

Carherry, J. J., *A. I. Ch. E. Journal. 7, 350* (1961).

—, *A. I. Ch. E. Journal, 8, 557 (1962 a).*

—, *Chem. Eng. Sci., 17, 675* (1962 *b*).

——, *Catalysis Reviews, 3,* 61 (1969).

——, *Ind Eng. Chem., 56, 39 (Nov. 1964).*

Chan-Hui Chóu, *Ind. Eng. Chem., 50, 799 (1958).*

Corrigan, T. E., *Chem. Eng.,* 61, 236 (Nov. 1954); 61, 198 (Dec. 1954); 62, 199 (Jan. 1955); 62, 195 (Feb. 1955).

—, *Chem. Eng. 62, 203* (May 1955p; 62, 227 (July 1955).

Froment, G. F., First International Symposium on Chemical Reaction Eigineering, Washington D.C., June 1970.

Hamilton, C. J., Fryer, C., y Potter, O. E., Proceedings Chemeca 70 Conference, Butterworths, Sydney. 1970.

Horn, F., *Z. Elektrochemie,* **65,** 295 **(1961*a*).**

--, *Chem. Eng. Sci.,* 14, 20 **(1961*b*).**

Hougen, 0. A., y Watson, K. M., *Chemical Process Principles,* Part 111, John Wiley and Sons, New York, 1947.

Hutchings, J., y Carherry, J. J., *A.I.Ch.E.* Journal, 12, 20 (1966).

Konoki, K. K., Chem Eng. (Japan), 21, 408 **(1956*a*).**

——, *Chem. Eng.* (Japan), 21, 780 (19566).

——, *Chem. Eng.* (Japan), 24, 569 (1960).

——, *Chem. Eng.* (Japan), 28, 31 **(1961).**

Kunii, D., y Levenspiel, *O., Fluidization Engineering,* Chaps. 8 and 14, John Wiley & Sons, 1970.

Livbjerg, H., y Villadsen, J., *Chem. Eng. Sci.,* **26,** 1495 (1971).

McGreavy, C., y Cresswell, D. L., Can. J. *Ch.E., 47, 583* **(1969*a*).**

—— y ——, *Chem. Eng. Sci., 24, 608* (19696).

McGreavy, C., y Thomton, J. M., Can. *J. Ch.E., 48,* 187 **(1970*a*).**

——, Chem. Eng. *Sci.,* **25,** 303 **(1970*b*).**

Perkins, T. K., y *Rase.,* H. F., *A. I. Ch. E. Journal, 4,* 351 (1958).

Prater, C. D., *Chem. Eng. Sci., 8, 284 (1958).*

Prater, C. D., y Lago, R. M., *Advances in Catalysis, 8, 293* (1956).

Rowe, P. N., y Partridge, B. A., *Trans. Inst. Chem. Engrs., 43* Tl57 **(1965).**

Tartarelli, *R., Chim. Ind. (Milan),* **50,** *556 (1968).*

Thiele, E. W., *Ind. Eng. Chem.,* 31,916 (1939).

Walas, S., *Reaction Kinetics for Chemical Engineers,* McGraw-Hill, New York, 1959.

Weisz, P. B., *Chem. Eng. Prog. Symp. Series, No. 25,* **55,** *29* (1959).

——, Y Hicks, J. S., *Chem. Eng. Sci.,* 17, **265 (1962).**

——, y Prater, *C.* D., *Advances in Catalysis, 6,* 143 (1954).

Weller, S., *A. I. Ch. E. Journal, 2, 59* (1956).

Wheeler, A., *Advances in Catalysis,* 3, 250 (1951).
Yang, K. H., y Hougen, 0. A., *Chem. Eng. Progr., 46, 146* (1950).

PROBLEMAS

Están agrupados aproximadamente del siguiente modo:
Problemas 1-10: Aplicación directa de las ecuaciones de diseño. Estos problemas deberán resolverse en primer lugar.
Problemas 11-20: Interpretación de las experiencias para determinar los factores que afectan a la velocidad.
Problemas 21-30: Mas difíciles; miscelánea.
Problemas 31-39: Reactores de lecho de relleno adiabáticos por etapas.
Problemas 40-44: Reactores de lecho fluidizado.

14-1. En una visita a los Laboratorios Lumhead hemos visto un reactor de lecho de relleno que se utiliza para obtener datos cinéticos. Está formado por una columna de vidrio de 5 cm de diámetro interno con 30 cm de catalizador activo. Indíquese si se comporta como un reactor diferencial 0 como un reactor integral.

14-2. En un reactor de mezcla completa tipo cesta se efectúa una reacción catalizada de primer orden con $\varepsilon = 0$ alcanzándose una conversión del 50 %. Calcúlese la conversión si se triplica el tamaño del reactor y permanecen constantes las demás magnitudes [temperatura, cantidad de catalizador, composición de la alimentación, y caudal).

14-3. En un reactor experimental de lecho de relleno se han obtenido los siguientes datos cinéticos para reacción $A \rightarrow R$, utilizando distintas cantidades de catalizador y un caudal de alimentación constante de $F_{A0} = 10$ kmol/h.

W, kg cat	1	2	3	4	5	6	7
X_A	0.12	0.20	0,27	0,33	0.37	0.41	0.44

Calcúlese:

a) La velocidad de reacción para la conversión del 40 %.
b) La cantidad de catalizador necesario para alcanzar la conversión del 40 % en un reactor grande de lecho de relleno con caudal de alimentación de $F_{A0} = 400$ kmol/hora.
c) La cantidad de catalizador necesaria en el apartado *b)* si el reactor emplea una recirculación muy elevada de la corriente de producto.

14-4. La reacción de segundo orden $A \rightarrow R$ se estudia en un reactor con recirculación empleando una relación de recirculación muy grande. Se dispone de los siguientes datos:
Volumen hueco del reactor: 1 litro
Peso del catalizador empleado: 3 g
Alimentación al reactor: $C_{A0} = 2$ mol/litro
ve = 1 litro/hora
Condiciones de la corriente de salida: $C_{A,sal} = 0,5$ mol/litro

a) **Calcúlese** el coeficiente **cinético** de esta **reacción**, indicando sus unidades.

b) Calcúlese la cantidad necesaria de catalizador en un reactor de lecho de relleno, para la **conversión** del 80 % de una alimentación de 1000 **litros/hora** de **concentración** $C_{A0} = 1$ **mol/litro**.

c) Repítase el apartado (*b*) si el reactor está relleno de 1 parte de catalizador y 4 partes de **sólido** inerte. Esta adición de inertes ayuda a mantener las condiciones **isotérmicas** y elimina **zonas** calientes.
Nota: Supóngase que se mantienen siempre condiciones **isotérmicas**.

14-5. Calcúlese el orden de reacción y el peso de catalizador necesario para la **conversión** del 35 % de *A* a *R* empleando una **alimentación** de 2000 **moles/hora** del componente *A* puro a 117 °C y 3.2 atm. Para esta reacción la **estequiometría** es $A \rightarrow R$ y los datos cinéticos son los dados en el ejemplo (14-2).
Nota: **Compárense** los resultados con los de los ejemplos (14-2) y **(14-4)**. La diferencia entre los valores encontrados se debe a despreciar **la expansión**, ε_A, en el estudio de este sistema.

14-6. Repítase el problema **(14-5) empleando** los datos del ejemplo (14-3) en lugar de los del ejemplo (14-2). **Compárense** nuevamente los resultados con los de los ejemplos **(14-3)** y **(14-4)**.

14-7. Las experiencias cinéticas sobre la reacción **catalizada** por sólidos $A \rightarrow 3R$ se efectúan a 8 atm y 700 °C en un reactor de mezcla tipo cesta de 960 cm” de volumen que contiene 1 g de catalizador de **diámetro** $d_p = 3$ mm. La alimentación. constituida por el componente A puro, se introduce a distintos caudales en el reactor y se mide la presión parcial de A en la corriente de salida para los distintos caudales, obteniendo los siguientes resultados:

Caudal de alimentación litros/h	loo	22	4	1	0,6
$p_{A,sal} / p_{A,ent}$	0.8	0,5	0.2	0.1	0,05

Determínese la ecuación **cinética** que represente la velocidad de reacción sobre el catalizador de este **tamaño**.

14-8. Se. ha encontrado que a 700 °C la velocidad de **descomposición** $A \rightarrow 3R$, sobre un catalizador específico, viene dada por:

$$-r'_A = -\frac{1}{W}\frac{dN_A}{dt} = \left(10 \frac{l}{\text{h} \cdot \text{g cat}}\right) C_A$$

(**véase** el problema anterior para los datos que conducen a esta ecuación). Se construye una planta piloto que consta de un reactor tubular de lecho de relleno de 2 cm de **diámetro** interno que emplea 25 % de **pastillas** de ese catalizador activo y 75 % de **pastillas** inertes, para asegurar condiciones **isotérmicas**. Calcúlese la longitud del reactor para que $p_{A,sal}/p_{A,ent}$ = 0,111 si la **alimentación** es de 400 **mol/h** y **está** formada por 50 % de A y 50 % de gas inerte a 8 atm y 700 °C.
Datos: Las pastillas del catalizador y de la sustancia inerte **son** porosas, de **diámetro** d_p = 3 mm, y densidad $\rho_s = 2$ **g/cm³**. Fracción hueca del **lecho = 50 %**.

14-9. La descomposición del componente A gaseoso, **catalizada** por sólidos, se efectúa de acuerdo con la **reacción**:

$$A \rightarrow R \qquad -r_A = kC_A^2$$

Un reactor tubular de una planta piloto relleno con 2 litros de catalizador se alimenta con 2 m^3/h de A puro a 300 °C y 20 atm, lográndose una conversión de 65 % del reactante.

Se han de tratar 100 m^3/h en una planta mayor entrando los gases de alimentación a 40 atm y 300 "C, conteniendo 60 % de A y 40 % de inertes, para obtener la conversión del 85 %. Calcúlese el volumen del reactor necesario.

14-10. Repítase el problema anterior con la siguiente modificación en la ecuación **estequiométrica:**

$$A \rightarrow R + S$$

14-11. A partir de los datos cinéticos de la **Tabla (14-P11)** obtenidos en un reactor de mezcla tipo cesta con un catalizador poroso, dése la interpretación más adecuada en función de las resistencias controlantes. Supóngase comportamiento isotérmico.

Tabla 14-P11

Diámetro de las pastillas	Concentración de salida del reactante	Velocidad de rotación de las cestas	Velocidad de reacción medida
1	1	alta	3
3	1	baja	1
3	1	alta	1

14-12. Repítase el problema anterior con un cambio: el catalizador no es poroso.

14-13. A partir de los datos cinéticos de la Tabla **(14-P13)** obtenidos de un reactor de mezcla del tipo de recirculación, efectúese un estudio sobre **la resistencia** controlante y la porosidad del catalizador. En todas las experiencias la corriente de salida tiene la misma composición, y se mantienen siempre condiciones **isotérmicas**.

Tabla 14-P13

Cantidad de catalizador	Diámetro de las pastillas	Caudal de alimentación	Caudal de la recirculación	Velocidad de reacción medida
1	1	1	alto	4
4	1	4	aún más alto	4
1	2	1	aún más alto	3
4	2	4	alto	3

14-14. A partir de los datos de la Tabla (14-P14) obtenidos en un reactor de mezcla tipo cesta, efectúese un estudio referente a las resistencias controlantes y a la energía de activación de la reacción. Supóngase que la temperatura es uniforme en toda la pastilla, e igual a la de los gases de los alrededores.

Tabla 14-P14

Caudal del gas	$C_{A,ent}$	$C_{A,sal}$	Cantidad de catalizador	Diámetro de las pastillas	Velocidad de rotación de las cestas	Temperatura, °C
5	5	1	10	1	baja	344
2	4	1	6	2	alta	344
8	2	1	4	2	alta	372
9	3	1	9	2	baja	372

14-15. Cuando no hay resistencia a la difusión en los poros, una determinada reacción de primer orden en fase gaseosa transcurre del modo siguiente:

$$-r_A''' = 10^{-6} \text{ mol/seg} \cdot \text{cm}^3 \text{ cat}$$

Y

$$C_A = 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \; a \; 1 \text{ atm y } 400 \text{ °C}$$

Calcúlese el tamaño de las partículas del catalizador que debe emplearse ($\mathscr{D}_e = 10^{-3}$ cm²/s) para. estar seguros de que el efecto de la resistencia de los poros no tiene influencia sobre la disminución de la velocidad de reacción.

14-16. La hidrogenación en fase líquida de un hidrocarburo no saturado está catalizada por pastillas porosas de unos 3 mm de diámetro, la reacción es aproximadamente de primer orden con respecto al reactante limitante, hidrógeno, y esperamos alcanzar velocidades de reacción titiles, del orden de

$$-r_{H_2}''' = 10^{-6} \text{ mol/seg} \cdot \text{cm}^3 \text{ cat}$$

A partir de los datos de equilibrio vapor-líquido se estima que la solubilidad del hidrógeno en hidrocarburo líquido es $C_{H_2} = 10^{-5}$ mol/cm³, a 1 atm. Suponiendo comportamiento ideal esperamos también que esta solubilidad sea proporcional a la presión del hidrógeno encima de la fase líquida. La difusividad efectiva de los reactantes se estima en $\mathscr{D}_e = 2 \cdot 10^{-5}$ cm²/seg y es aproximadamente independiente de la concentración de los componentes, ya que el sistema es líquido. A partir de esta información estímese la presión a que debe operarse para estar seguros de que no existe efecto de difusión en los poros.

14-17. *a)* Calcúlese la fracción de la resistencia global al transporte de materia y a la reacción **química,** debida a la película gaseosa en una descomposición **catalítica,** si la velocidad observada referida al volumen del lecho **catalítico** es:

$$k = 4/\text{tiempo}$$

y si la resistencia de la película gaseosa, estimada por correlaciones adimensionales de transferencia de materia, es:

$$k_g = 5 \text{ mm/tiempo}$$

b) Si fuese despreciable la resistencia de la **película** gaseosa. **¿Cuál** seria la velocidad de **reacción** observada referida a la masa?
Datos: Porosidad del lecho = **0,33**
Diámetro de las pastillas de **catalizador esférico** = 1 mm
Densidad global del lecho = 2 **g/cm³**

14-18. Se sospecha que la planta piloto del problema **(14-8)** operara en **régimen** de fuerte **difusión** en los poros y que los efectos **isotérmicos** dentro de las pastillas y a **través** de la película gaseosa **también** pueden resultar perjudiciales. Analícense estos **efectos,** y si existen, indíquese **cómo** puede afectar al funcionamiento del reactor.
Datos: Difusividad de masa efectiva en las **pastillas = 0,09 cm²/h**
Conductividad térmica efectiva de las pastillas= 1 kcal/h m . **°K**
Coeficiente de transmisión del calor pastilla-fluido= 100 **kcal/h · m² °K**
Calor de reacción ($-\Delta H_r$) = 20 **kcal,** para la estequiometrla $A \rightarrow 3R$

1419. Las experiencias efectuadas en un reactor de mezcla tipo cesta sobre la descomposición $A \rightarrow R \rightarrow S$ **catalizadas** por sólidos, conducen a los resultados de la Tabla **14-P19:**

tabla **14-P19**

Tamaño de las pastillas porosas	Temperatura	W/F_{A0}	$C_{R,máx}/C_{A0}$
6 mm	300°C	25	23%
12 mm	300°C	50	23%

Para las condiciones de **reacción más** adecuadas (siempre a 300 **°C),** calcúlese la concentración máxima de R que puede alcanzarse e indlquese el modo en que puede obtenerse esa concentración **máxima.**

14-20. En la Tabla **(14-P20)** se resumen los resultados de tres series de experiencias efectuadas en un reactor de lecho de relleno para la **descomposición** de primer orden **catalizada** por sólidos: $A \rightarrow R \rightarrow S$.

Tabla 14-P20

Tamaño del catalizador poroso, mm	Temperatura de la experiencia, °C	W/F_{A0}	$C_{R,máx}/C_{A0}$
3	300	27	0,50
6	300	54	0,50
6	320	21	0,50

Se proyectan nuevos experimentos, a temperaturas comprendidas entre 200 °C y 340 °C, para determinar las condiciones bajo las cuales es máxima la producción de R. Indíquense las condiciones de operación que hemos de investigar (tamaño de catalizador y temperatura), y el rendimiento fraccional de R que podemos alcanzar.

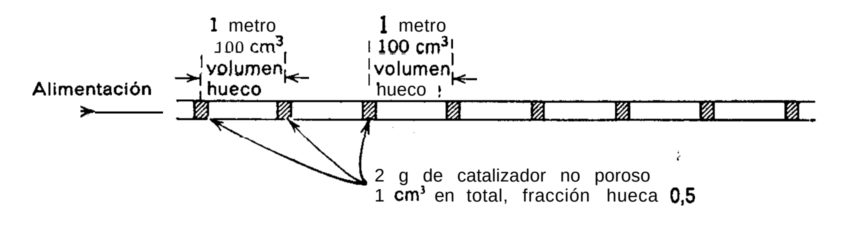


Fig. 14-P21

14-21. Como la reacción catalítica A → R es fuertemente exotérmica y la velocidad varía mucho con la temperatura, para obtener datos cinéticos prácticamente isotérmicos se emplea un reactor tubular largo, representado en la Fig. 14-P21, sumergido en agua. El componente A puro, a 0 °C y 1 atm, circula a través del tubo con un caudal de 10 cm³/seg, y analizando la composición de la corriente en varios puntos se han obtenido los siguientes datos:

Distancia desde la entrada de la alimentación, metros	0	12	24	36	48	60	72	84	(∞)
Presión parcial de A, mm Hg	760	600	475	390	320	275	240	215	150

a) Calcúlese el tamaño del reactor de flujo en pistón necesario para efectuar una conversión del 50 % de A en R, para un caudal de alimentación de 100 kmols/h de A puro, operando a 0 °C y 1 atm.

b) Supóngase que estos datos se han obtenido para una reacción cuya estequiometría es A → 2,5 R. Calcúlese el volumen de reactor necesario para los mismos valores del caudal de la alimentación y la conversión dados en el apartado (a).

14-22. Para el estudio de la cinética de una reacción catalítica A → R, se emplea el sistema experimental de flujo en circuito cerrado indicado en la Fig. 14-P22. Se introduce A puro enel

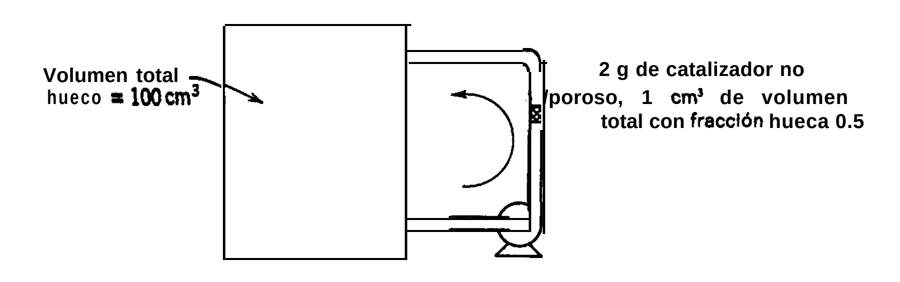


Fig. 14-P22

sistema y circula a 0 °C y 1 atm con un caudal de 10 cm^3/seg. Analizando la corriente en tiempos diferentes se han obtenido los datos-siguientes:

Tiempo, min	0	2	4	6	8	10	12	14	(co)
Presión parcial de A, mm Hg	760	600	475	390	320	275	240	215	150

a) Calcúlese el tamaño del reactor de flujo en pistón necesario para efectuar la conversión del 50 % de A en R, para un caudal de alimentación de 100 kmoles/hora, operando a 0 °C y 1 atm.

b) Repítase el apartado *(a)* si se introduce en el circuito un inerte con presión parcial de 1 atm, con lo que la presión total al principio es de 2 atm.

14-23. En un reactor tubular de relleno catalítico se obtienen 100 moles/hora de R a partir de una alimentación que contiene el reactante A con C_{A0} = 1 mol/litro. Puede considerarse que la reacción en el lecho de relleno es de orden cero, o sea:

$$A \rightarrow R, \quad -r'_A = 1 \frac{\text{mol}}{\text{h . kg cat}}$$

El coste de 'la corriente de la alimentación es de 100 ptas/mol de A.
El coste del reactor y del catalizador es de 100 ptas/h · kg de catalizador.
El reactante A que no ha reaccionado no se recupera.

a) Calcúlese la conversión óptima y el coste de R correspondiente a esta conversión.

b) Repítase el apartado (*a*) si el reactor de lecho de relleno opera con una corriente de recirculación grande.

14-24. *a*) Los datos de la Tabla 14-P24 corresponden a la reacción catalizada por sólidos $A \rightarrow R \rightarrow S$ que se efectúa isotérmicamente en un reactor experimental con recirculación. Determínense las condiciones (resistencia. controlante, funcionamiento de lecho de relleno o fluidizado) para los cuales la concentración del producto intermedio es máxima, indicando el valor esperado de $C_{R,máx}/C_{A0}$.

Tabla **14-P24**

Tamaño del catalizador poroso, mm	W/F_{A0}	$C_{R,máx}/C_{A0}$
3	27	0.5
6	54	0,5

b) **Repítase** el apartado (a) para ambas experiencias si $W/F_{A0} = 27$ y $C_{R,máx}/C_{A0} = 0,17$.

14-25. En un reactor con **recirculación** se estudia la descomposición de primer orden $A \rightarrow R \rightarrow S$ **catalizada** por un sólido. El caudal del fluido que recircula es al menos 50 veces mayor que el de circulación. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla **14-P25.** A partir de estos datos se ha de proyectar una **instalación** para obtener la mayor cantidad posible de R empleando una alimentación **idéntica** a la utilizada en los ensayos.

Tabla **14-P25**

Tamaño del catalizador poroso, mm	Temperatura de la experiencia °C	$\tau' = WC_{A0}/F_{A0}$	$C_{R,máx}/C_{A0}$
3	300	30	0,17
6	300	60	0.17
6	320	30	os7

a) **Elíjase entre** un reactor de lecho de relleno o un *reactor* de lecho **fluidizado.**
b) Elíjase entre un catalizador de 3 mm y de 6 mm.
c) **Selecciónese** la temperatura de operación entre 280 °C y 320 "C.
d) Determfnese el tiempo espacial, $\tau' = WC_{A0}/F_{A0}$ a emplear.
e) **Predígase** el valor de $C_{R,máx}/C_{A0}$.

14-26. La difusión depende de la temperatura; en consecuencia, evalúese la **energía** de activa; **ción** para representar este proceso tanto a la temperatura ambiente (unos 300 °K), como a una temperatura **más** elevada (unos 1200 "K), sabiendo que:
a) $\mathcal{D}$ a $T^{3/2}$ para la difusión molecular ordinaria de gases.
b) $\mathcal{D} \propto T$ para la **difusión** ordinaria en líquidos.
c) $\mathcal{D}$ a $T^{1/2}$ para la **difusión** de Knudsen en gases.

14-27. ***Cinética de las reacciones homogéneas y catalíticas.*** En un horno de acero inoxidable del tipo de reactor de flujo en mezcla completa (volumen de los huecos en el reactor = **0,8** litros, **superficie** total del reactor = 800 cm*) se estudia la **descomposición homogénea** $A \rightarrow R$, **obteniéndose** los siguientes resultados:

$C_{\tau, A, sal.}$ mmol/litro	40	10	para C_{A0} = 100

Creemos que la superficie del acero inoxidable cataliza la reacción, y para comprobar esta hipótesis se introduce en el reactor una superficie adicional (S = 1500 cm^2, V = 0,75 litros) y se efectúan nuevas experiencias; obteniendo los resultados siguientes:

τ, seg	26.7	7.5	para C_{A0} = 100
$C_{A, sal.}$	20	40	

Calcúlese la cinética de esta descomposición, e indíquese si transcurren simultaneamente reacciones homogéneas y cataliticas, dando las expresiones cinéticas (con sus unidades) para ambos procesos.

14-28. ***Mecanismo de centros activos.*** Para aclarar el método de deducción de las ecuaciones cinéticas a partir de la teoría de centros activos, consideremos que la adsorción es el factor controlante en la reacción catalítica A → R, y supongamos los siguientes mecanismos elementales. Etapa *1*. Una molécula del reactante. A de la fase gaseosa es capturada por un centro activo ℓ para formar un producto intermedio $(A \cdot \ell)^*$. Como la adsorción es el factor controlante se establece un equilibrio entre el A libre y el A adsorbido, o sea:

$$A + \ell \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} (A \cdot \ell)^*$$

Etapa 2. Este producto intermedio se descompone ocasionalmente dando lugar al producto ***R,*** dejando asf libre al centro activo para su posterior empleo:

$$(A \cdot \ell)^* \xrightarrow{3} R + \ell$$

Finalmente, el número total de centros activos disponibles por unidad de superficie de catalizador es ℓ_0. Estos lugares pueden permanecer libres o tener absorbido A; es decir:

$$\ell_0 = \ell + (A \cdot \ell)^*$$

Demuéstrese que la ecuación cinética obtenida a partir de este modelo es de la forma:

$$-r_A = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$$

Nota. Al comparar este mecanismo con la cinética substrato-enzima [véase el problema P-2.19 o la discusión que sigue a la ec. (3-60)] observamos un marcado paralelismo entre la forma de las teorías y las expresiones finales de la velocidad, La razón de ello se debe a que en ambos casos el agente catalítico (enzima en un caso, centro activo en otro) está presente en una cantidad definida en forma activa o inactiva.

14-29. La descomposición catalítica en fase gaseosa de A da una *serie* de productos, que para simplificar designaremos por R (productos deseados) y S (productos no deseados). En condiciones óptimas de máximo rendimiento de R, la relación estequiométrica que caracteriza a la reacción global es $A \rightarrow 0{,}8\,R + 3.2\,S$, y se efectúa a 459 °C en presencia de un catalizador de cadmio impregnado en piedra pómez WW (porosidad = 0,375).

Los estudios experimentales en una bomba de volumen constante a 459 "C, utilizando una mezcla de 50 % de A y 50 % de inertes, ha conducido a los siguientes resultados:

Tiempo, seg	0	30	60	90	120	150
Presión total, atm	4,00	5.17	6,43	7,60	8,79	9.97

Se han de obtener 600 moles de R/hora en un reactor tubular de relleno a partir de una alimentación de A puro (40 ptas/mol), y se puede operar a cualquier presión, desde la atmosférica hasta 20 atm absolutas. Naturalmente que el coste del reactor y del equipo auxiliar no dependen solamente del tamaño sino también de la presión de operación. El coste horario viene dado por:

$$2000 \text{ ptas} + (4 \text{ ptas/litro}) (\text{presión en atm})^{0{,}6}, \pi > 1 \text{ atm}$$

incluyendo el coste de sustitución del catalizador por envenenamiento, etc.

a) Para las condiciones óptimas, suponiendo funcionamiento isotérmico y flujo en pistón, calcúlese la presión de operación, la conversión fracciona1 de A, el tamaño del reactor, y el coste unitario del producto R.

b) En lugar de A puro puede emplearse una alimentación que contiene 25 % de inertes, que se adquieren a 32 ptas/mol de A. Indíquese el efecto de este cambio sobre las condiciones de operación.

c) Si la ecuación estequiométrica fuese $A \rightarrow 0{,}8\,R + 0{,}2\,S$, y la ecuación cinética fuese la del apartado (a), ¿cómo se modificaría la respuesta del apartado (a)?

d) Si los experimentos con trazadores indican que el modelo de flujo en el reactor puede aproximarse suponiendo simplemente que 1/6 del fluido bypasa en el reactor y el resto pasa a través del catalizador en flujo disperso en pistón. ¿Cómo se modificarán las respuestas del apartado (*a*)? Tómese como módulo de Reynolds=350; tamaño de las partículas=6 mm, y diámetro del reactor=1 metro.

14-30. *Flujo no ideal en un lecho de relleno.* Una sustancia gaseosa en contacto con un catalizador sólido se descompone de acuerdo con la reacción elemental $2A \rightarrow R + S$.

Se investiga la cinética de esta reacción en un reactor de lecho de relleno utilizando esferas de 2,5 mm de diámetro, del modo siguiente: Se coloca sobre un soporte una capa de 4 cm de espesor de partículas no activas catalíticamente; sobre ellas se coloca otra capa de 1 cm de espesor de partículas catalíticas, y finalmente se coloca una capa de 4 cm de espesor de partículas no activas catalíticamente. Para un caudal de gas correspondiente a un módulo de Reynolds igual a 23 la descomposición del reactante es del 99 %. Calcúlese el error introducido en el cálculo del coeficiente cinético de segundo orden, si se supone que los resultados corresponden a flujo en pistón. Admítase que las condiciones de operación son siempre isotérmicas.

14-31. La Fig. 14-P31 representa diferentes disposiciones de dos reactores con recirculacibn.

a) Hágase un esquema de flujo para estas operaciones en el que estén localizados los cambiadores de calor, indicando si suministran o absorben calor, y estímense las relaciones de recirculacibn de las distintas corrientes.

b) Indíquese si es posible modificar la localización de los intercambiadores de calor para evitar el empleo de fuentes externas de calentamiento, o para eliminar alguno de los dos cambiadores de calor. En caso afirmativo indíquese cómo ha de hacerse; sin embargo, cualquier modificación que se sugiera ha de mantener las mismas condiciones dentro del reactor.

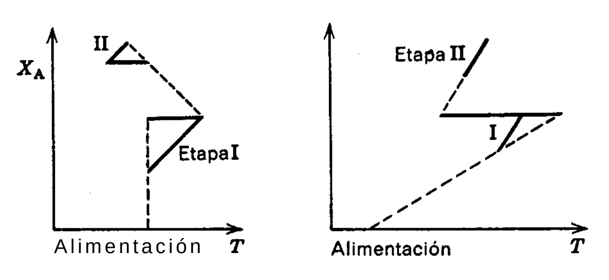


Fig. 14-P31

14-32. La Fig. 14-P32 representa diferentes disposiciones de dos reactores. Hágase un esquema de flujo para esta operación, mostrando la localización de los cambiadores de calor, y estímense cuantas unidades de fluido han de pasar a través de las distintas corrientes por cada 100 unidades de alimentación.

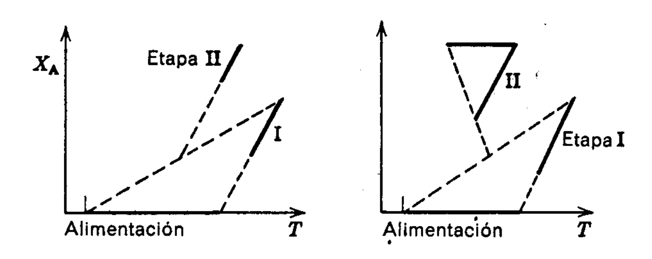


Fig. 14-P32

14-33. Para el funcionamiento por etapas de una reacción exotérmica, los cambiadores de calor pueden situarse en distintos puntos. Para los dispositivos de dos lechos de relleno con recirculación representados en la Fig. 14-P33 hágase un esquema de la gráfica correspondiente a X_A frente a T, representando todos los puntos pertinentes.
Datos: Para estos cuatro casos tómese la misma temperatura de la alimentación, la misma temperatura de salida del primer reactor, y X_{A1} = 0,6, X_{A2} = 0,9, R, = 2, R_2 = 1.
Nota para los problemas (14-34) - (14-39). En los ejemplos (8-1) y (8-2) se dedujo la gráfica velocidad-tempcratura-conversion para una reacción homogénea determinada. Los resultados se muestran en la Fig. 8-E2 y en la última página de este libro. Supóngase que esta gráfica representa la cinética de una reacción catalítica en fase líquida con C_{A0} = 1 mol/litro y que la velocidad viene dada por $-r_A'$ mol/min·kg de catalizador. Los seis problemas siguientes se refieren a esta reacción.

14-34. Para la reacción indicada anteriormente y con una alimentación más concentrada, C_{A0} = 10 moles/litro a 25 “C, en un intervalo de temperaturas permisible que va desde 5 °C hasta

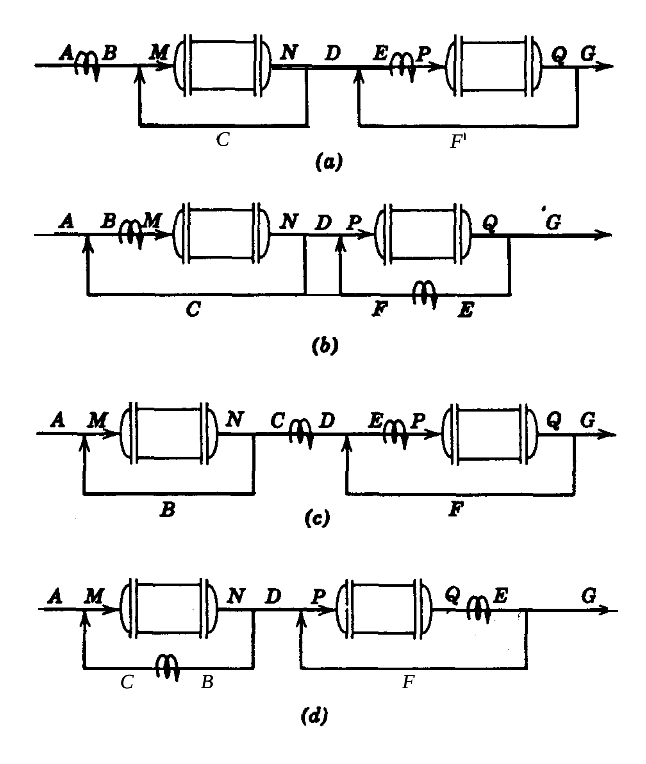


Fig. 14-P33

95 °C, hágase un diseño adecuado para el tratamiento de $F_{A0} = 1000$ mol/min con una conversión del 80 % en un sistema de lecho de relleno adiabático de dos etapas con el intercambio de calor adecuado. Resúmanse las respuestas en un esquema en el que se indiquen las cantidades de catalizador a utilizar en cada etapa, las temperaturas de las corrientes, y la situación y funcionamiento de los cambiadores de calor. No hay recirculación.

14-35. Repítase el problema anterior con una modificación: la conversión a la salida es del 90 % y no del 80 %.

14-36. Para la reacción mencionada anteriormente en el problema (14-34), con una alimentación C_{A0} 10 = moles/litro a 25 "C, y un intervalo de temperaturas permisibles de 5 °C hasta 95 °C, hágase un diseño adecuado para el tratamiento $F_{A0} = 1000$ mol/min con una conversión del 80 % en un reactor adiabático de lecho de relleno en dos etapas con una recirculación muy grande. Resúmase la respuesta en un esquema en el que se indique la cantidad de catalizador a emplear en cada etapa, las temperaturas de las corrientes, y la situación y función de los cambiadores de calor.

14-37. Repítase el problema (14-36) con dos modificaciones: la temperatura máxima permisible es 50 "C, y puede emplearse cualquier sistema reactor de dos etapas.

14-38. Repítase el problema (14-36) con dos modificaciones: puede emplearse cualquier relación de recirculación superior a R = 5, y el intervalo de temperaturas permisible es desde 25 °C hasta 95 "C.

14-39. Para la reacción indicada en el problema (14-34) en un reactor de lecho de relleno de tres etapas con una recirculación muy grande, con intercambio de calor apropiado, e intervalo de temperaturas permisible entre 5 °C y 95 °C, y 80 % de conversión global.

a) Calcúlese la distribución porcentual de catalizador entre etapas.

b) Compárese este resultado con el de la optima progresión de temperatura que emplea la cantidad mínima de catalizador.

14-40. Indíquese el modo de comparar la conversión en el lecho fluidizado del ejemplo (14-6) con el flujo en mezcla completa del gas en el reactor.

1441. *Un* reactante A gaseoso desaparece por la reacción de primer orden $A \rightarrow R$, en un lecho fluidizado con borboteo vigoroso con una conversión del 50 %. Si se duplica la cantidad de catalizador en el lecho permaneciendo las demás magnitudes constantes incluyendo *el tamaño medio de las burbujas*, estímese la conversión resultante.

1442. En el reactor fluidizado de planta piloto del ejemplo (14-6) la conversión es del 71,5 %. Calcúlese en cuanto ha de aumentarse la cantidad de catalizador para que la conversión lograda en el lecho de relleno aumente hasta el 97 %, suponiendo que el tamaño eficaz de la burbuja permanece constante.

1443. *a)* En el ejemplo (14-6), calcúlese la fracción de la conversión que tiene lugar dentro de la burbuja, y la fracción de la resistencia a la reacción que se debe al intercambio burbuja-nube.

b) Repítanse los cálculos si el coeficiente cinético de la reacción es 100 veces mayor.

Datos: Supóngase $\gamma_b = 0{,}01$.

14-44. Para duplicar el caudal de tratamiento de gas en la planta piloto del reactor fluidizado del ejemplo (14-6) se duplica tanto el caudal del gas como la altura del lecho. En estas condiciones se estima que el tamaño eficaz de la burbuja es 17,5 cm. Indiquese la conversión que puede esperarse.

1445. Experiencias anteriores de Rowe y Partridge (1965) con lechos de borboteo fluidizados mostraron que la relación α estela-burbuja varía entre 0,25 y 0,67; sin embargo las experiencias más recientes de Hamilton y colab. (1970) indican que. a $\cong$ 1. Esta diferencia puede ser debida a haberse empleado métodos distintos para medir el volumen de la estela, y a la utilización de sólidos distintos.

Véase si la variación de α tiene una repercusión importante en la conversión prevista del gas reaccionante en el lecho fluidizado; para ello repítase el ejemplo (14-6) haciendo $\alpha = 1{,}02$ en vez de $\alpha = 0{,}34$.

15

Desactivación de los catalizadores

En el capítulo anterior hemos supuesto que la eficacia de los catalizadores para acelerar las reacciones no variaba con el tiempo. Frecuentemente no ocurre esto, sino que, en general, la actividad disminuye a medida que se va utilizando el catalizador. Unas veces esta disminución es muy rápida, del orden de segundos, y otras es tan lenta que la regeneración o sustitución del catalizador sólo es necesaria despues de emplearlo durante varios años, En cualquier caso, los catalizadores que se desactivan con el tiempo es necesario regenerarlos o sustituirlos en algún momento.

Si la desactivación es rápida y se debe a una deposición o a un bloqueo de la superficie, el proceso suele denominarse ***ensuciamiento*** y la separación del sólido depositado se denomina ***regeneración.*** Un ejemplo corriente de ensuciamiento lo constituye la deposición de carbón en el craqueo catalítico

$$C_{10}H_{22} \rightarrow C_5H_{12} + C_4H_{10} + C\downarrow_{\text{sobre el catalizador}}$$

Si la superficie del catalizador se modifica lentamente por quimisorción sobre los centros activos de sustancias que no se separan fácilmente, el proceso se suele denominar ***envenenamiento;*** la restauración de la actividad, cuando es posible, se denomina ***reactivación.*** Si la adsorción es ***reversible*** puede ser suficiente una variación de las condiciones de operación para la reactivación del catalizador, pero si la adsorción no es reversible el envenenamiento es ***permanente*** y puede ser necesario un tratamiento químico de la superficie o la sustitución total del catalizador gastado.

La desactivación puede ser ***uniforme*** (en todos los centros activos) ***o selectiva,*** en cuyo caso se atacan y desactivan preferentemente los centros más activos (los que suministran la mayor parte de la actividad del catalizador).

Utilizaremos el termino ***desactivación*** para todos los tipos de perdida de actividad del catalizador, tanto cuando sea rápida como cuando. sea lenta, y denominaremos venenos a cualquier sustancia que se deposite sobre la superficie y disminuya su actividad.

En este capítulo se hace una breve introducción al estudio de los catalizadores que presentan desactivación, y en él estudiaremos sucesivamente las siguientes cuestiones :

El mecanismo de la disminución de la actividad catalítica.
La forma de la ecuación cinética para la disminución de la actividad catalítica
El modo de deducir una ecuación a partir de los datos experimentales.
El modo de descubrir el mecanismo a partir de los datos experimentales.
Algunas' consecuencias aplicables al diseño.

Aunque se trata de un problema bastante complejo, su gran importancia práctica justifica que lo consideremos, al menos, a modo de introducción.

MECANISMO DE LA DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

La desactivación observada en una pastilla de catalizador poroso depende de varios factores: la reacción de descenso de actividad, la presencia o ausencia de difusión de las especies reactantes y de los venenos a travts de los poros, el modo de actuar los venenos en la superficie, etc. Vamos a considerar sucesivamente cada uno de estos factores.

Reacciones de disminución de actividad. En términos generales, la disminución de actividad puede originarse de cuatro formas. En primer lugar, un producto de reacción puede depositarse sobre la superficie y desactivarla; se denomina ***desactivación en paralelo.*** En segundo lugar, un producto de reacción puede descomponerse o reaccionar posteriormente dando una sustancia que se deposite sobre la superficie y la desactive; se denomina ***desactivación*** en ***serie.*** En tercer lugar, una impureza de la alimentación puede depositarse sobre la superficie o reaccionar dando una sustancia que ataque a la superficie y la desactive; se denomina ***desactivación lateral.***

Si designamos por P a la sustancia que se deposita y desactiva la superficie, podemos representar estas reacciones del modo siguiente:

Desactivación en paralelo :

$$\mathbf{A \rightarrow R + P\downarrow} \quad \text{o} \quad A \begin{matrix} \nearrow R \\ \searrow \mathbf{P\downarrow} \end{matrix} \qquad \textbf{(15-1)}$$

Desactivación en serie:

$$\mathbf{A \rightarrow R \rightarrow P\downarrow} \qquad \textbf{(15-2)}$$

Desactivación lateral :

$$\left.\begin{matrix} \mathbf{A \rightarrow R} \\ \mathbf{P \rightarrow P\downarrow} \end{matrix}\right\} \qquad \textbf{(15-3)}$$

La' diferencia característica entre estos tres tipos de reacciones de descenso de actividad es que la deposición depende de la concentración del reactante, de la del producto, y de alguna otra sustancia de la alimentación, respectivamente. Como la distribución de estas sustancias variará con la posición en la pastilla, la zona de desactivación dependerá del tipo de reacción de descenso de actividad que se efectúe.

Un cuarto proceso de disminución de actividad del catalizador corresponde a la modificación estructural o sinterización de la superficie del catalizador, debida a la exposición. del catalizador a condiciones extremas. Este tipo de disminución de actividad depende del tiempo que el catalizador esté en un entorno de temperatura elevada, y como no depende de las sustancias de la corriente gaseosa, se denomina *desactivación independiente.*

Difusión a través de los **poros.** En una pastilla, la difusión a través de los poros puede tener una gran influencia sobre el modo en que disminuye la actividad del catalizador. Consideremos en primer lugar la desactivación en paralelo: Como hemos visto en el capítulo 14, el reactante puede estar distribuido uniformemente en toda la pastilla ($mL < 1$ y $\mathscr{E} = 1$), o encontarse próximo a la superficie exterior ($mL > 1$ y $\mathscr{E} < 1$). Por consiguiente, el veneno se depositará de modo análogo: uniformemente cuando no exista resistencia a travts de los poros, y en el exterior cuando la resistencia a través de los poros sea muy grande. En el caso extremo de que la resistencia a través de los poros sea muy grande, se envenenara una película delgada de la superficie exterior de la pastilla; esta película aumentará de espesor con el tiempo y su frente se moverá hacia el interior. A este modelo de envenenamiento se denomina *modelo de coraza.*

Consideremos ahora la desactivación en serie. Cuando la resistencia a la difusión a través de los poros es grande, la concentración del producto R es mayor en el interior de la pastilla que en el exterior. Como R es la fuente de envenenamiento, el veneno se depositará en mayor concentración en el interior de la pastilla; por consiguiente, en la desactivación en serie se puede presentar un envenenamiento de dentro a fuera.

Finalmente, consideremos la desactivación lateral. Cualquiera que sea la concentración de los reactantes y de los productos, el lugar de deposición del veneno de la alimentación está determinado por la velocidad a que éste reaccione con la superficie. Si el coeficiente cinético es pequeño, el veneno penetra de modo uniforme en la pastilla y desactiva a todos los elementos de la superficie catalítica del mismo modo. Cuando el coeficiente cinético es elevado, el envenenamiento se verifica en el exterior de la pastilla, tan pronto como el veneno alcanza la superficie.

Las consideraciones anteriores muestran que el transcurso de la desactivación puede ocurrir de diferentes modos, dependiendo del tipo de reacción de disminución de actividad y del valor de un factor de difusión a través de los poros. Para los envenenamientos en serie y en paralelo, el módulo de Thiele de la reacción principal, es el parámetro adecuado para la difusión a través de los poros; para las reacciones laterales, el módulo de Thiele de la desactivación, es el parámetro principal.

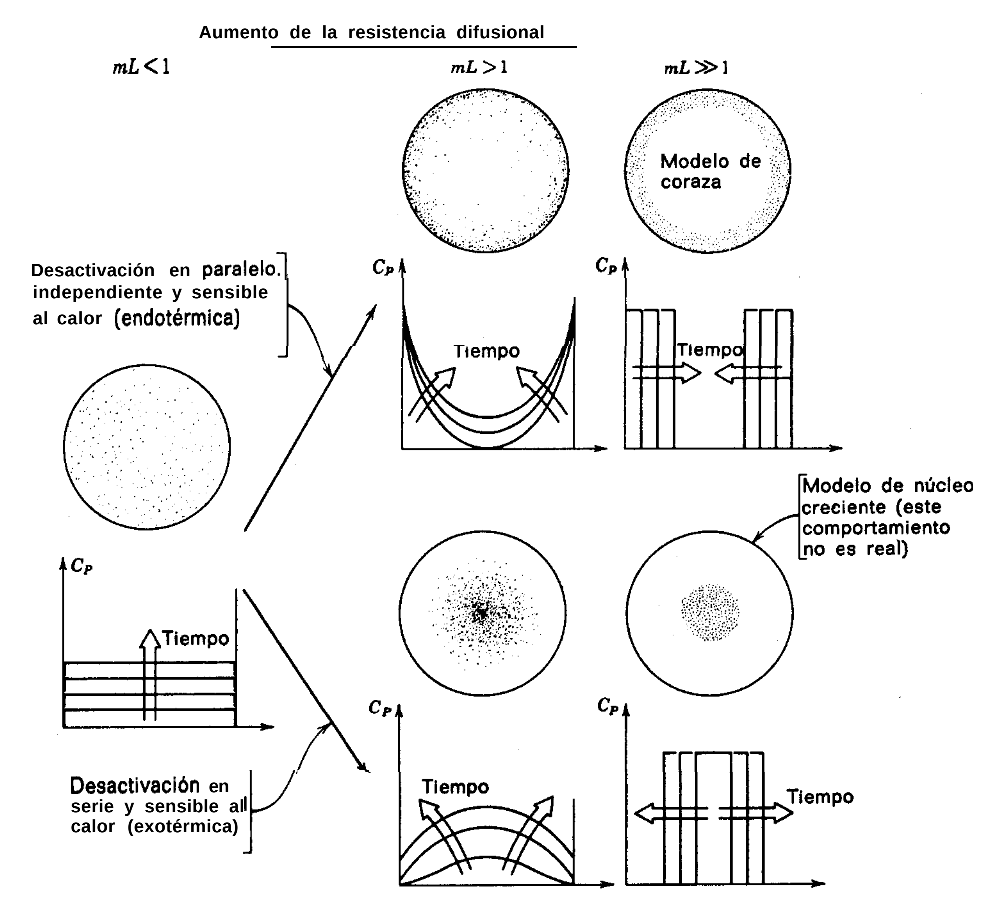


Fig. 15-1. La deposición del veneno esté influenciada por el efecto difusional y por el tipo de reacción de disminución de actividad.

Los efectos no isotérmicos dentro de las pastillas también pueden originar variaciones en la desactivación según la posición, especialmente cuando la desactivación se origine por modificaciones de la superficie debidas a temperaturas elevadas.

En la Fig. 15-1 se resumen estas consideraciones, representando los distintos modos en que puede desactivarse la superficie.

Modo de ataque de la superficie por el **veneno.** Consideremos un elemento de la superficie del catalizador en un entorno activo y uniforme. Los centros activos de esta superficie pueden desactivarse de modos diferentes. Por una parte, pueden desactivarse uniformemente; en otras palabras, todos los centros (los muy activos

y los pocos activos) son atacados indiscriminadamente. Por otra parte, puede ocurrir que se ataquen y desactiven preferentemente los centros más activos. Los denominaremos ***ataque homogéneo de los centros y ataque preferente de los centros,*** respectivamente.

El ataque homogéneo de los centros corresponde al envenenamiento por deposición física sobre la superficie; tal como el ensuciamiento. Por el contrario, el ataque preferente de los centros corresponde a la quimisorción de pequeñas cantidades de venenos.

En el ataque homogéneo de los centros hemos de considerar otro factor: si la deposición física da lugar a una capa porosa de espesor creciente, la actividad ha de disminuir de modo gradual a medida que el reactante vaya encontrando mayor dificultad para difundirse a través de esta capa creciente.

Otros factores que influyen sobre el descenso de actividad. Hay otros muchos factores que pueden influir en el descenso de actividad del catalizador. Entre estos factores se incluyen el bloqueo de la entrada de los poros por el sólido depositado, el equilibrio o el envenenamiento reversible en el que se mantiene siempre alguna actividad, la acción de regeneración (frecuentemente esta regeneración deja al catalizador con su superficie activa pero con su interior inactivo).

Lo más importante es que la desactivación observada puede ser el resultado de distintos procesos que actúan de modo simultáneo; por ejemplo, la desactivación rápida de la mayoría de los centros más activos por P,, que no atacará a los centros menos activos, y un posterior ataque más lento del resto de los centros por P_2.

Aunque en el caso real ha de examinarse la posible influencia de todos estos factores, en este estudio, a modo de introducción, nos limitaremos a los dos primeros factores: la reacción de descenso de actividad, y la difusión a través de los poros. El estudio es suficientemente amplio para'que se conozca el modo de abordar el problema de modo más completo.

ECUACIÓN CINÉTICA

La actividad de una pastilla de catalizador en cualquier instante se define como :

$$\mathbf{a} = \frac{\text{velocidad a que la pastilla convierte al reactante } \mathbf{A}}{\text{velocidad de reacción de A con una pastilla nueva}} = \frac{-r'_A}{-r'_{A0}} \qquad (15\text{-}4)$$

y en función del fluido que baña la pastilla, la velocidad de reacción de A tendrá la siguiente forma:

$$\begin{pmatrix}\text{velocidad}\\ \text{de}\\ \text{reacción}\end{pmatrix} = f_1\begin{pmatrix}\text{temperatura de}\\ \text{la corriente}\\ \text{principal}\end{pmatrix}\cdot f_3\begin{pmatrix}\text{concentración}\\ \text{de la corriente}\\ \text{principal}\end{pmatrix}\cdot f_5\begin{pmatrix}\text{actividad}\\ \text{de la pastilla}\\ \text{del catalizador}\end{pmatrix} \qquad (15\text{-}5)$$

De modo análogo, la velocidad con que se desactiva la pastilla de catalizador puede escribirse de la siguiente forma:

$$\begin{pmatrix}\text{velocidad de}\\ \text{desactivación}\end{pmatrix} = f_2\begin{pmatrix}\text{temperatura}\\ \text{de la corriente}\\ \text{principal}\end{pmatrix}\cdot f_4\begin{pmatrix}\text{concentración}\\ \text{de la corriente}\\ \text{principal}\end{pmatrix}\cdot f_6\begin{pmatrix}\text{estado}\\ \text{de la pastilla}\\ \text{del catalizador}\end{pmatrix} \quad (15\text{-}6)$$

Para una cinética de orden n, con una dependencia de la temperatura del tipo de la de Arrhenius, y para una pastilla isotérmica, las expresiones anteriores se convierten en, para la reacción principal.

$$-r'_A = k\cdot C_A{}^n\cdot a = k_0e^{-E/RT}\cdot C_A{}^n\cdot a \quad (15\text{-}7)$$

y para la desactivación, que en general depende de la concentración de las sustancias *i* en fase gaseosa:

$$-\frac{da}{dt} = k_d\cdot C_i{}^{n'}\cdot a^d = k_{d0}e^{-E_d/RT}\cdot C_i{}^{n'}\cdot a^d \quad (15\text{-}8)$$

donde *d* se denomina ***orden de desactivación, n'*** mide la dependencia de la concentración, y E_d es la energía de activación o dependencia de la desactivación con la temperatura.

Para pastillas porosas en régimen de resistencia a la difusión despreciable, *k* y n' son el coeficiente cinético y el orden de reacción de la reacción principal, respectivamente. Sin embargo, en régimen de fuerte resistencia a la difusión a través de los poros *k* y n son las magnitudes observadas que dan cuenta de estos efectos de difusión a través de los poros [véanse las ecs. (14-42) y (14-44)].

Para la desactivación veremos que los efectos difusionales están incluidos en el orden de desactivación; por consiguiente, el orden *d* constituye una guía importante para conocer el papel de la difusión a través de los poros.

Para distintas reacciones de disminución de actividad hemos de esperar diferentes formas de las ecuaciones anteriores, así:

Para la desactivación en paralelo:

$(A \rightarrow R;\ A \rightarrow P\downarrow)$

$$\left.\begin{aligned} -r'_A &= kC_A{}^n a\\ -\frac{da}{dt} &= k_dC_A{}^{n'}a^d\end{aligned}\right\} \quad (15\text{-}9)$$

Para la desactivación en serie:

$$(A \rightarrow R \rightarrow P\downarrow) \qquad \left.\begin{aligned} -r'_A &= kC_A{}^n a \\ -\frac{da}{dt} &= k_d C_R{}^{n'} a^d \end{aligned}\right\} \qquad (15\text{-}10)$$

Para la desactivación lateral :

$$(A \rightarrow R;\ P \rightarrow P\downarrow) \qquad \left.\begin{aligned} -r'_A &= kC_A{}^n a \\ -\frac{da}{dt} &= k_d C_P{}^{n'} a^d \end{aligned}\right\} \qquad (15\text{-}11)$$

Para la desactivación independiente :
(independiente de la concentración)

$$\left.\begin{aligned} -r'_A &= kC_A{}^n a \\ -\frac{da}{dt} &= k_d a^d \end{aligned}\right\} \qquad (15\text{-}12)$$

En ciertas reacciones, como en las isomerizaciones y en las de craqueo, la **desactivación** puede producirse tanto por el reactante como por el producto, o sea:

$$\begin{aligned} &A \rightarrow R \\ &A \rightarrow P\downarrow \\ &R \rightarrow P\downarrow \end{aligned} \qquad \text{Y} \qquad -\frac{da}{dt} = k_d(C_A + C_R)^{n'} a^d \qquad (15\text{-}13)$$

Como $C_A + C_R$ permanece constante para una alimentación dada, 'este tipo de desactivación se reduce al caso sencillo de desactivación independiente de la **ec.** (15-12).

Aunque las expresiones anteriores de orden n son muy sencillas, son lo suficientemente generales para englobar muchas de las ecuaciones de perdida de actividad utilizadas actualmente.

Determinación experimental de la ecuación cinética

Los dispositivos experimentales para el estudio de la desactivación de los catalizadores se dividen en dos clases: los que utilizan una carga de sólidos, y los que utilizan un flujo de sólidos. En la Fig. 15-2 se representan algunos de estos dispositivos.

Son preferidos los dispositivos que utilizan una carga de sólidos debido *a* la facilidad de experimentación; sin embargo, sólo se pueden utilizar cuando la desactivación sea lo suficientemente lenta (del orden de minutos o mayor) para que se puedan obtener suficientes datos sobre la variación de la composición del fluido, antes de que se agote el catalizador. Cuando la desactivación es muy rápida (del orden de segundos o inferior) debe utilizarse un sistema de flujo de sólidos, entre los catalizadores de este tipo tenemos los utilizados en el craqueo, cuya vida media de actividad puede ser tan **sólo** de **0,1** segundos.

El método para la búsqueda de una ecuación cinética es análogo al utilizado en las reacciones homogéneas : se parte de la forma más sencilla de ecuación cinética y se observa si se ajusta a los datos; si no se ajusta se ensaya con otra forma de ecuación cinética, y así sucesivamente hasta lograr el ajuste. La principal dificultad que se presenta en este caso es que hemos de considerar un nueva factor: la actividad. Sin embargo el método es el mismo, siempre se empieza tratando de ajustar los datos a la expresión cinética más sencilla.

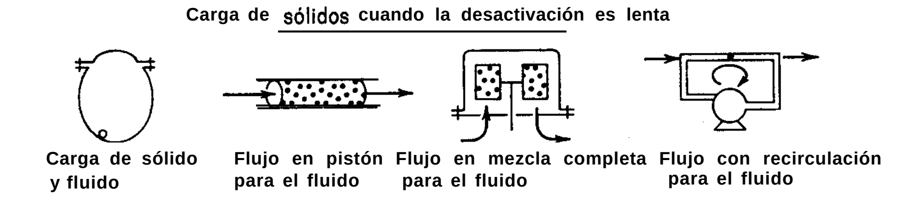
En las secciones siguientes se estudian los dispositivos que utilizan una **carga** de sólidos, según Levenspiel (1972), y se consideran brevemente los sistemas de **flujos** de sólidos.

El tipo de reactor de una carga de sólidos que hemos de utilizar es función de que la expresión de desactivación da/dt sea independiente de la concentración o no lo sea. Cuando es independiente de la concentración puede utilizarse cualquier tipo de sistema de una carga de sólidos y puede analizarse fácilmente, pero cuando depende de la concentración el análisis de los resultados experimentales se hace muy laborioso y difícil, al menos que se utilice un tipo de reactor determinado.

Vamos a estudiar sucesivamente estos dos tipos de ecuaciones cinéticas.

Una carga de sólidos: determinación de la velocidad cuando la desactivación es independiente de la concentración

Vamos a indicar el modo de interpretar los datos experimentales obtenidos en los distintos reactores con una carga de sólidos de la Fig. 15-2, y el modo de operar



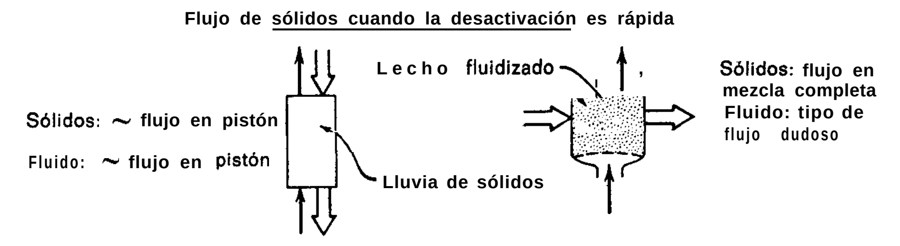


Fig. 15-2. Para la experimentación cuando la desactivación es lenta puede utilizarse una carga de sólidos; cuando la desactivación es rápida se requiere un flujo de sólidos.

con las ecuaciones básicas de diseño de estos reactores para ensayar el ajuste a la forma de ecuación más sencilla para la desactivación independiente.

$$-r'_A = kC_A\mathbf{a} \qquad \text{con} \qquad \varepsilon_A = 0 \tag{15-14 a}$$

$$-\frac{d\mathbf{a}}{dt} = k_d\mathbf{a} \tag{15-14 b}$$

Esta ecuación representa una reacción de primer orden y desactivación de primer orden, que, por otra parte, es independiente de la concentración.

Una carga de sólidos y una carga de fluido. En este caso necesitamos deducir una expresión que relacione las variaciones de concentración del gas con el tiempo. Utilizando el tiempo como variable independiente, las expresiones cineticas de la ec. (15-14) se convierten en:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V}\left(-\frac{1}{W}\frac{dN_A}{dt}\right) = \frac{W}{V}(-r'_A) = \frac{kW}{V}C_A\mathbf{a} = k''C_A\mathbf{a} \tag{15-15}$$

$$-\frac{d\mathbf{a}}{dt} = k_d\mathbf{a} \tag{15-16}$$

Integrando la ec. (15-16), resulta:

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 e^{-k_d t}$$

y para actividad inicial igual a la unidad, o sea para $\mathbf{a}_0 = 1$, tenemos:

$$\mathbf{a} = e^{-k_d t} \tag{15-17}$$

Sustituyendo la ec. (15-17) en la ec. (15-15):

$$-\frac{dC_A}{dt} = k''e^{-k_d t}C_A$$

efectuando operaciones e integrando, se obtiene la expresión:

$$\ln\frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{k''}{k_d}(1 - e^{-k_d t}) \tag{15-18}$$

Esta expresión muestra que, aun para tiempo infinito, la concentración del reactante en una reacción irreversible no desciende hasta cero, sino que está regida por las velocidades de reacción y desactivación, o sea:

$$\ln\frac{C_{A0}}{C_{A\infty}} = \frac{k''}{k_d} \tag{15-19}$$

Combinando las dos expresiones anteriores y efectuando operaciones, resulta:

$$\ln \ln \frac{C_A}{C_{A\infty}} = \frac{k''}{k_d} - k_d t \tag{15-20}$$

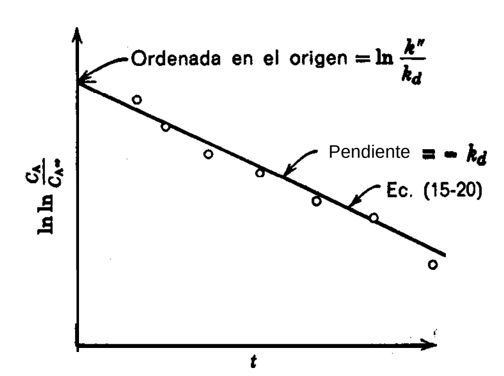


Fig. 15-3. Ensayo de expresiones cinéticas de la Ec. (15-14) utilizando un reactor con una carga de sólidos y una carga de fluido

Una representación gráfica como la de la Fig. 15-3 suministra un método de ensayo de esta forma cinética.

El reactor de una carga de sólidos y una carga de fluido es un dispositivo adecuado cuando los tiempos de reacción y de desactivación son del mismo orden de magnitud. Si no son del mismo orden sino que la, desactivación es mucho más lenta, $C_{A\infty}$ será muy pequeña y difícil de medir exactamente; sin embargo, el experimentador puede controlar esta relación eligiendo una relación adecuada para W/V.

Una carga de sólidos y flujo constante de fluido en mezcla completa. Introduciendo la expresión de velocidad de la ec. (15-14 *a*) en la expresión de diseño para flujo en mezcla completa, tenemos:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r'_A} = \frac{X_A}{kaC_A} \tag{15-21}$$

efectuando operaciones, resulta:

$$\frac{C_{A0}}{C_A} = 1 + ka\left(\frac{WC_{A0}}{F_{A0}}\right) \tag{15-22}$$

Uná carga de sólidos y flujo variable de fluido en mezcla completa (para mantener constante C_A). Para flujo constante en un reactor de mezcla completa hemos encontrado que :

$$\frac{C_{A0}}{C_A} = J + ke^{-k_d t}\tau' \qquad (15\text{-}25)$$

Para mantener C_A constante hemos de modificar lentamente el cauda1 con el tiempo. En realidad ha de ir disminuyendo dado que el catalizador se está desactivando; por consiguiente, en este caso las variables son τ' y t. En consecuencia, efectuando operaciones, resulta:

$$\ln \tau' = k_d t + \ln\left(\frac{C_{A0} - C_A}{kC_A}\right) \qquad (15\text{-}30)$$

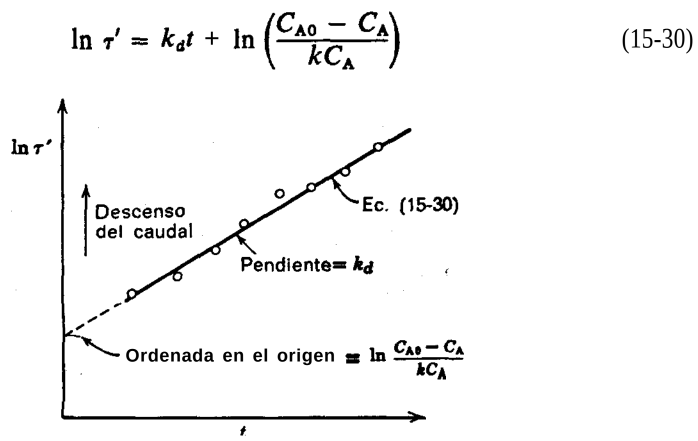


Fig. 15-6 Ensayo de expresiones cinéticas de la ec. (15-30) utilizando una carga de sólidos y flujo variable de fluido en un reactor de mezcla completa para que se mantenga C_A constante

En la Fig. 15-6 se indica el modo de ensayar las expresiones cinéticas de la ec. (15-14) por este procedimiento.

En realidad no presenta ninguna ventaja especial el emplear flujo variable en lugar de flujo constante, cuando se ensayan las expresiones cinéticas dadas por las ecs. (15-14) o por cualquier otra ecuación para la desactivación independiente. Sin embargo, para otras'cinéticas de desactivación este reactor resulta mucho más útil ya que nos permite independizar los factores C, T y a y estudiarlos separadamente.

Una carga de sólidos y flujo variable de fluido en pistón (para mantener constante $C_{A,salida}$). Para el reactor de flujo en pistón se aplica en cualquier instante la ec. (15-28). Teniendo en cuenta que τ' y t son las dos variables que hemos de obtener, efectuando operaciones resulta:

$$\ln \tau' = k_d t + \ln\left(\frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}\right) \qquad (15\text{-}31)$$

En la Fig. 15-6 se representa el modo de ensayar las expresiones cintticas dadas por la ec. (15-14) utilizando este dispositivo, con la modificación de que la ordenada en el origen viene dada por el último termino de la ec. (15-31).

Hasta ahora hemos indicado el modo de utilizar una carga de fluido y flujo de fluido en pistón y en mezcla completa, para determinar los coeficientes cinéticos de una forma particular de ecuación cinética, la ec. (15-14). También podemos emplear el reactor con recirculación representado en la Fig. 15-2; sin embargo, no ofrece ninguna ventaja especial, salvo en el caso de relaciones de recirculación elevadas, en cuyo caso su comportamiento se aproxima al de un reactor de mezcla completa.

Como la desactivación es independiente de la concentración, los efectos de la actividad y de la concentración pueden separarse, y cualquiera de los dispositivos experimentales anteriores conducirán a resultados de fácil interpretación. En consecuencia, el análisis anterior puede extenöerse sin dificultad a cualquier orden de reacción n y a cualquier orden de desactivación d, siempre que $n' = 0$.

Por el contrario, si la desactivación depende de la concentración, es decir. si $n' \neq 0$, no pueden separarse los efectos de la concentración y de la actividad, y el análisis resulta difícil a no ser que se utilice un dispositivo experimental adecuado, elegido deliberadamente para separar estos factores.

A continuación estudiamos este caso.

Una carga de sólidos: determinación de la velocidad para la desactiva& en paralelo, en serle, y lateral

Para separar los efectos de la actividad y dc la concentración sobre la velocidad, hemos de elegir un dispositivo que nos permita estudiar el orden de desactivación sin que interfieran los efectos de la concentración. La clave para ello consiste en mantener constante el término de concentración en la ecuación de desactivación de las ecs. (15-9), (15-10), o (15-11) mientras se investiga el orden de desactivación; después puede estudiarse el efecto de ía concentración. A continuación indicamos, como ejemplo, las concentraciones que han de mantenerse constantes en cada caso:

Para la desactivación en paralelo, ec. (15-9), manténgase constante C_A.

Para la desactivación en serie, ec. (15-10), manténgase constante C_R.

Para la desactivación lateral, ec. (15-1 1), manténgase constante Cp.

El reactor de flujo en mezcla completa con caudal de alimentación controlado y variable puede satisfacer esta condición para todas estas formas cinéticas.

Desactivación en paralelo. Indicamos el método de análisis para el casc general de cinéticas de orden n, n' y d para la desactivación en paralelo. Cuando CA es constante la ec. (15-9) resulta:

$$-r'_A = (kC_A{}^n)a = k'a \qquad (15\text{-}32)$$

$$-\frac{da}{dt} = (k_d C_A{}^{n'})a^d = k'_d a^d \qquad (15\text{-}33)$$

Por lo tanto, para el reactor de mezcla completa y para la velocidad dada por la ec. (15-32) tenemos:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r'_A} = \frac{X_A}{k'a} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}k'a}$$

o

$$\tau' = \frac{C_{A0} - C_A}{k'a} \qquad (15\text{-}34)$$

Integrando la ec. (15-33) para distintos órdenes de desactivación, y sustituyendo en la ec. (15-34), después de hacer operaciones, resulta:

Para *desactivacidn de orden cero;*

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{k'}{C_{A0} - C_A} - \frac{k'k'_d}{C_{A0} - C_A} t \qquad (15\text{-}35)$$

Para *desactivacidn de primer orden:*

$$\ln \tau' = \ln \frac{C_{A0} - C_A}{k} + k'_d t \qquad (15\text{-}36)$$

Para *desactivacidn de segundo orden;*

$$\tau' = \frac{C_{A0} - C_A}{k'} + \frac{(C_{A0} - C_A)k'_d}{k'} t \qquad (15\text{-}37)$$

Para *desactivacidn de tercer orden;*

$$\tau'^2 = \left(\frac{C_{A0} - C_A}{k'}\right)^2 + \left(\frac{C_{A0} - C_A}{k'}\right)^2 2k'_d t \qquad (15\text{-}38).$$

Para *desactivacibn de orden d-ésimo;*

$$\tau'^{d-1} = C_1 + C_2 t \qquad (15\text{-}39)$$

En la Fig. 15-7 se indica el modo de ensayar la desactivación de orden d-ésimo. Si los datos experimentales se distribuyen sobre una recta el orden ensayado es el correcto ; la pendiente y la ordenada en el origen de esta recta dan los coeficientes k' y k'_d.

Una vez conocido el orden de desactivación se puede determinar fácilmente la dependencia de la concentración y la temperatura.

Desactivación en serie y desactivación lateral, En el estudio anterior hemos indicado el modo de ensayar la desactivación en paralelo. El análisis es muy parecido para la desactivación en serie si se mantiene constante C_A, y por tanto también C_R; lo mismo sucede para la desactivación lateral si se mantiene constante C_P

y, a ser posible, también C_A. En este último caso, aunque no pueda mantenerse constante C_A el análisis no resulta difícil.

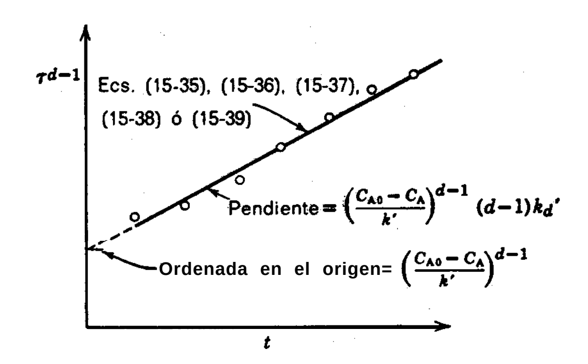


Fig. 15-7. Cuando loa puntos se distribuyen sobre una recta es que el orden de desactivación d ensayado ea correcto. Datos obtenidos en un reactor de mezcla completa con C_A constante

Reactores experimentales con flujo de sólidos

Para la desactivación rápida hemos de emplear un reactor con flujo de gases y con flujo de sólidos. En condiciones estacionarias y conocido el tipo de flujo (suele ser ésta la principal dificultad en este tipo de dispositivos) se puede hacer, sin gran dificultad, la integración y el ensayo de alguna de las formas de ecuaciones cinéticas más sencillas. Hemos de indicar que el sólido que fluye puede considerarse que contiene un reactante (la actividad) que se está consumiendo o agotando en el reactor. Por consiguiente, lo trataremos como un sistema heterogéneo reaccionante gas-sólido en el que el sólido es un macrofluido y el gas un microfluido.

En los ejemplos y problemas del final de este capítulo se estudian algunas de las muchas combinaciones de ecuaciones cinéticas y de tipos de reactores, tanto para una carga de sólidos como para flujo de sólidos.

Determinación experimental del mecanismo de desactivación

La principal fuente de información sobre el mecanismo de disminución de actividad es la química de la reacción, el conocimiento de las impurezas que acompañan a la alimentación, la observación de la deposición del carbón, etc. Se obtiene información adicional a partir de:

1. El examen físico de pastillas seccionadas: éste puede indicar la distribución del veneno.

2. Las experiencias con pastillas de diferentes tamaños: una variación de la velocidad inicial indica resistencia a la difusión del reactante en los poros, o

3. Las experiencias cinéticas: aquí,es de particular importancia el orden de desactivación.

Vamos a considerar brevemente el tercer punto. Para la desactivación en paralelo el orden es solamente función del módulo de Thiele de la reacción principal, que varía de 1 a 3, como se indica en la Fig. 15-8, a medida que se hace mayor la resistencia de los poros. Así, cuando:

$$(mL)_A < 1 \cdots d = 1$$

$$(mL)_A \gg 1 \cdots d \rightarrow 3$$

Desde otro punto de vista, al ir aumentando el módulo de Thiele nos vamos aproximando al modelo de coraza (véase la Fig. 15-1), y por consideraciones teóricas se encuentra, para este caso extremo, que el orden de desactivación es 3.

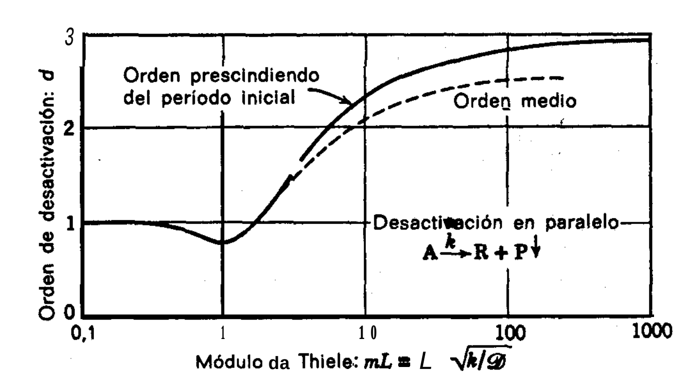


Fig. 15-8. El orden de desactivación depende del módulo de reacción de Thiele; adaptada de Khang (1971)

Para la desactivación lateral es de importancia primordial el módulo de Thiele en la reacción de envenenamiento, así cuando:

$$(mL)_{desact} < 1 \cdots d \simeq 1$$

$$(mL)_{desact} > 1 \cdots d \rightarrow 3$$

siempre que:

$$(mL)_{desact} \leq (mL)_{reacción}$$

Para la desactivación en serie el orden de la desactivación, para todos los fines prácticos, es indiferente y no depende de los efectos difusionales de los poros; por consiguiente:

$$d \cong 1 \quad \text{para todos los valores de } (mL)$$

Khang (1971) estudió cualitativamente estos casos.

Hemos de advertir que todo este estudio lo hemos efectuado de modo muy simplificado por haber admitido las siguientes hipótesis:

1. Sólo se considera un mecanismo de trabajo.
2. No se consideran los efectos isotérmicos.
3. No se considera la difusión a través del veneno depositado. Si hay este efecto el orden de desactivación es 3 en lugar de 1, en el caso de deposición uniforme.
4. Se considera el ataque homogéneo de los centros activos. Esta hipótesis no resulta adecuada en el caso de envenenamiento por quimisorción. El ataque preferente de centros daría un orden de desactivación más elevado que el indicado anteriormente.

Aunque no podemos estar seguros del mecanismo de disminución de actividad, la consistencia de las ecuaciones cinéticas para la disminución de actividad y para la reacción son las medidas más importantes necesarias para el escalado y el diseño.

DISEÑO

Cuando un fluido reactante pasa a través de una carga de catalizador que va perdiendo actividad, la conversión va descendiendo progresivamente durante la experiencia, y no pueden mantenerse las condiciones de estado estacionario. Si las condiciones varían lentamente con el tiempo, se puede calcular la conversión media durante la experiencia calculando la conversión en estado estacionario para distintos tiempos y hallando la media integral. Matemáticamente puede expresarse como:

$$\bar{X}_A = \frac{\int_0^{t_{exper.}} X_A(t)\, dt}{t_{exper.}} \tag{15-40}$$

Cuando el descenso de la conversión se hace prácticamente nulo, se da por terminada la experiencia, se separa o regenera el catalizador y se repite el ciclo. En el Ejemplo 15-2 se efectúa este tipo de cálculos.

En el caso de catalizadores que se desactivan se presentan dos problemas reales e importantes :

El problema operacional: el modo de operar un reactor durante una experiencia. Como la temperatura es la variable que tiene mayor influencia sobre la reacción y la desactivación, el problema se reduce a determinar la mejor progresión de temperatura durante la experiencia.

El problema de la regeneración: el instante en que hemos de interrumpir la experiencia para retirar o regenerar el catalizador. Este problema es fácil de resolver, una vez resuelto el primer problema para un intervalo de tiempos de expe-

riencia y actividades finales del catalizador. (Nora: Cada par de valores del tiempo y actividad final da la correspondiente conversión media.)

El problema operacional se ha resuelto analíticamente para una familia de ecuaciones cinéticas bastante general:

$$-r'_A = kC_A{}^n\mathbf{a} = (k_0e^{-E/RT})C_A{}^n\mathbf{a} \tag{15-41}$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d\mathbf{a}^d = (k_{d0}e^{-E_d/RT})\mathbf{a}^d \tag{15-42}$$

Téngase en cuenta que en estas ecuaciones se ha considerado que la desactivación es independiente de la concentración.

Para una carga de sólidos y utilizando flujo de fluidos en pistón o en mezcla completa, el análisis conduce a dos tipos de comportamiento de la temperatura: aumento de la temperatura con el tiempo, o alcance de la temperatura máxima permisible. El tipo de comportamiento que ha de utilizarse depen'de principalmente de las energías de activación de los dos procesos (reacción y desactivación), aunque también tienen influencia el orden de reacción y el nivel de conversión.

Por lo tanto, si la desactivación es muy sensible a la temperatura comparada con la reacción, 0 más concretamente si:

$$E_d \geqslant E\left\{1 - \frac{n}{n-1}[1-(1-X_{A,sal.})^{n-1}]\right\} \text{ para el flujo en pistón} \tag{15-43}$$

o bien

$$E_d \gtrless E\left\{\frac{1-2X_A-(n-1)X_A{}^2}{[1+(n-1)X_A]^2}\right\} \text{ para el flujo en mezcla} \tag{15-44}$$

el régimen óptimo es el de la elevación de la temperatura con el tiempo, ***de modo que se mantenga constante la conversión en el reactor.*** Este criterio operacional puede expresarse del siguiente modo:

$$\left.\begin{aligned} X_{A,sal.} &= \text{constante durante la experiencia} \\ k\mathbf{a} = (k_0e^{-E/RT})\mathbf{a} &= \text{constante durante la experiencia} \end{aligned}\right\} \tag{15-45}$$

0

En consecuencia, a medida que va disminuyendo la actividad tenemos que ir aumentando la temperatura, y por lo tanto *k,* para contrarrestar aquella disminución.

Indicamos a continuación el procedimiento de operación para un nivel de conversión determinado en un reactor de flujo con caudal de alimentación dado. Se elige una temperatura inicial $T_{inicial}$ para obtener la $X_{A,salida}$ y después se va elevando continuamente la temperatura para mantener este nivel de conversión. Cuando

ya no se puede mantener el valor de $X_{A,salida}$ porque está agotada la actividad del catalizador, interrumpimos la experiencia y regeneramos el catalizador. Si el tiempo de la experiencia resulta demasiado pequeño o demasiado grande hemos de ajustar el nivel de conversión o la cantidad de catalizador; en todos los casos hemos de mantener constante el nivel de conversión durante la experiencia.

Cuando la desactivación es sólo ligeramente sensible a la temperatura comparada con la reacción [cuando no se mantienen las condiciones dadas por las ecs. (15-43) y (15-44)], el régimen óptimo requiere que se opere a la temperatura máxima permisible durante parte del tiempo o durante todo el tiempo.

Con referencia a las ecs. (15-43, y (15-44) hemos de indicar que cuando la conversión es elevada el régimen de conversión constante es siempre el óptimo para todos y cada uno de los valores de las energías de activación.

Szepe (1966) presentó estas conclusiones así como resultados cuantitativos adicionales.

Consideremos ahora sistemas en los que la desactivación no se ajusta a la ec. (15-42), en particular cuando la desactivación depende de la concentración:

$$-\frac{da}{dt} = k_d C_i^{n'} a^d \tag{15-46}$$

En este caso, las distintas regiones de un reactor de flujo en pistón se desactivarán a velocidades diferentes, por lo que para conseguir las condiciones óptimas de operación habrá que saber cómo ha ido variando la temperatura en cada punto del reactor, por lo que resulta muy difícil su estudio.

Sin embargo, es posible una simplificación cuando los sólidos están uniformemente mezclados, como en el caso de un reactor de lecho fluidizado con una carga de sólidos, o en un reactor de lecho de relleno-fluidizado. Como cada partícula se mueve en el lecho, puede considerarse que está en contacto con un gas de composición media! En este caso la ec. (15-46) se simplifica para dar:

$$-\frac{da}{dt} = (\overline{k_d C_i^{n'}})a^d = k'_d a^d \tag{15-47}$$

con lo que la progresión óptima será análoga a la de una reacción que se ajusta a la cinética de las ecs. (15-41) y (15-42).

Hay muchas variantes y extensiones de estos problemas, tales como: la determinación de la progresión de temperatura real con el tiempo, el hacer máximo el rendimiento de una operación manteniendose dentro de ciertos límites de temperatura, el hacer máxima la distribución del producto, el operar de modo óptimo en un reactor con una carga de sólidos y una carga de fluidos, etc. Szepe (1966), Chou y cols. (1967), Ogunye y Ray (1968) y Lee y Crowe (1970) han obtenido soluciones analíticas de estos problemas para casos cinéticos concretos. El problema

más general de cualquier cinética es difícil de resolver y requiere técnicas de investigación numérica para encontrar soluciones que se aproximen a las óptimas; véase Ogunye y Ray (1971).

Ejemplo 15-1. Determinación de la velocidad empleando un reactor de cesta con flujo variable

En un reactor tipo cesta (una carga de sólidos y flujo de gas en mezcla completa) en el que se mantiene constante la composición del gas y se prescinde de la desactivación del catalizador, se estudia la cinética de la reacción catalítica $A \rightarrow R$ a la temperatura T. A partir de los siguientes datos correspondientes a experiencias de tres horas, hágase el estudio de las velocidades de reacción y de la desactivación. Nota: Para mantener constante la concentración del gas en el reactor el caudal de reactante ha de disminuirse aproximadamente un 5 % de su valor inicial.

Datos:

Experiencia 1

$C_{A0} = 1$ mol/litro
$X_A = 0{,}5$
$\pi = 1$ atm

t, tiempo desde el principio de la experiencia, h,	0	1	2	3
τ', g cat . min/litro	1	e	e^2	e^3

Experiencia 2

$C_{A0} = 2$
$X_A = 0{,}5$
$\pi = 2$

t, h	0	1	2	3
τ', g cat . min/litro	1	e	e^2	e^3

No hay impurezas en la alimentación y el catalizador no está afectado por la temperatura; por lo tanto, la desactivación es el resultado de un mecanismo de disminución de actividad en paralelo o en serie, pero no lateral o independiente.

Solución. Empezamos determinando el orden de desactivación a partir de una sola experiencia. Después, comparando experiencias a distintos niveles de concentración, calculamos la dependencia de la desactivación y de la reacción con la concentración. No puede determinarse la dependencia con la temperatura (energías de activación) debido a que todos los datos fueron efectuados a una temperatura única. Finalmente, la forma general de la velocidad a la que esperamos que se ajusten los datos es:

$$-r'_A = kC_A^n a$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d C_i^{n'} a^d, \qquad i = A \text{ o } R \qquad (15\text{-}9) \text{ o } (15\text{-}10)$$

Para el dispositivo reactor utilizado en este caso, las ecs. (15-35) a (15-39) representan el transcurso de la reacción para distintos órdenes de desactivación. Teniendo en cuenta que:

$$\ln 1 = 0, \qquad \ln e = 1, \qquad \ln e^2 = 2, \qquad \ln e^3 = 3$$

y, a partir de los datos, que:

$$\ln \tau' \propto t$$

observamos inmediatamente, a partir de la experiencia 1 (o de la 2), que los datos se ajustan a una desactivación de primer orden [ec. (15-36)]. Por lo tanto, la ecuación cinética se reduce a:

$$-r'_A = kC_A{}^n a$$
$$-\frac{da}{dt} = k_d C_A{}^{n'} a$$

Comparamos ahora los resultados obtenidos para dos niveles de concentración de A y R. Como el transcurso de la desactivación es idéntico, la desactivación es independiente de cualquier efecto de la concentración, y como la conversión fraccional del reactante es independiente de la concentración, la reacción es de primer orden. Por consiguiente, la expresión cinética es de la forma de la ec. (15-14), es decir:

$$-r'_A = kC_A a$$
$$-\frac{da}{dt} = k_d a \qquad (15\text{-}14)$$

En una representación gráfica de ln τ' frente a t, como la de la Fig (15-6), a partir de los datos:

$$\text{pendiente} = 1 = k_d$$

$$\text{ordenada en el origen} = 0 = \ln\left(\frac{C_{A0} - C_A}{kC_A}\right)$$

Evaluatido k_d y k, resulta finalmente:

$$\left.\begin{aligned} -r'_A &= C_A a, \ [\text{mol/litro} \cdot \text{min}] \\ -\frac{da}{dt} &= a, \ [\text{h}^{-1}] \end{aligned}\right\}$$

Podríamos haber obtenido la solución de modo directo, ensayando para la forma de ecuación cinética mas sencilla, ec. (15-14), y comprobando que los datos se ajustan a esta ecuación.

Ejemplo 15-2. Diseño de un reactor con una carga de catalizador de actividad decreciente

La isomerización de A para dar R (reordenamiento de átomos en la molécula) se efectúa a 730 °K sobre un catalizador de actividad decreciente, con cinética de segundo orden:

$$-r'_A = kC_A{}^2 a = 200C_A{}^2 a, \quad [\text{mol A/h} \cdot \text{g cat}]$$

Como el reactante y el producto tienen una estructura análoga, la desactivación del catalizador se debe tanto a A como a R. Prescindiendo de los efectos difusionales se ha encontrado que la velocidad de desactivación es:

$$-\frac{da}{dt} = k_d(C_A + C_R)a = 10(C_A + C_R)a, \quad [\text{día}^{-1}]$$

Pretendemos utilizar un reactor de lecho de relleno que contiene W = 1 tonelada de catalizador durante 12 días, con una alimentación constante de A puro, $F_{A0}=5$ kmol/hora, a 740 °K y 3 atm ($C_{A0}=0,05$ mol/litro).

Calcúlese:

a) La conversión al iniciarse la experiencia.

b) La conversión al finalizar la experiencia.

c) La conversión media durante los 12 días de la experiencia.

Solución. En primer lugar consideremos la actividad del catalizador. Como $C_A + C_R = C_{A0}$ = = 0,05 mol /litro en cualquier instante, la ecuación de la velocidad de desactivación sera:

$$-\frac{da}{dt} = \left(10\ \frac{\text{litro}}{\text{mol}\cdot\text{día}}\right)\left(0{,}05\ \frac{\text{mol}}{\text{litro}}\right)a = \left(0{,}5\ \frac{1}{\text{día}}\right)a$$

Expresando el tiempo t en días e integrando, resulta:

En cualquier instante t: $\quad a = e^{-0,5\,t}$ (i)

Inicialmente para $t = 0$: $\quad a = 1$ (ii)

Después de 12 días: $\quad a = e^{-6} = \frac{1}{400}$ (iii)

Consideremos ahora la isomerización en el lecho de relleno. El tiempo másico es:

$$\tau' = \frac{WC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{(10^6\ \text{g})\ (0{,}05\ \text{mol/litro})}{(5 \times 10^3\ \text{mol/h})} = 10\ \frac{\text{g cat}\cdot\text{h}}{\text{litro de fluido}}$$

Teniendo en cuenta que la desactivacibn es lenta (puede hacerse la hipótesis de estado estacionario), la ecuación de diseño en cualquier instante es, por analogía con la ec. (5-19):

$$\tau' = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A'} = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{kaC_A^2} = \frac{-1}{ka}\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2}$$

Integrando y efectuando operaciones, resulta:

$$1 - X_A = \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + kaC_{A0}\tau'} \qquad \text{(iv)}$$

a) Para calcular la conversión al iniciarse la experiencia sustituimos la ec. (ii) en la (iv). En unidades consistentes, tenemos:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + (200)(1)(0{,}05)(10)} = \frac{1}{1 + 100}$$

o bien

$$X_{A,\text{inicial}} = 99\%$$

b) Para **calcular** la conversión al cabo de los 12 días de experimentación, sustituimos la **ec.** (iii) en **la ec.** (iv), y resulta:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + (200)(1/400)(0,05)(10)} = \frac{4}{3}$$

o bien

$$X_{A,\text{después de 12 días}} = 20\%$$

c) **La composición** media de salida para un tiempo t **[véase** la **ec. (15-46)]** viene dada **por:**

$$\left(\overline{\frac{C_A}{C_{A0}}}\right) = \frac{1}{t_{exper.}} \int_0^{t_{exper.}} \left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) dt \qquad \text{(v)}$$

Sustituyendo la **ec.** (i) y la **ec.** (iv) en la **ec.** (v) tenemos:

$$\left(\overline{\frac{C_A}{C_{A0}}}\right) = \frac{1}{t_{exper.}} \int_0^{12} \frac{dt}{1 + k(e^{-k_d(C_A+C_R)t})C_{A0}\tau'}$$

$$= \frac{1}{12}\int_0^{12} \frac{dt}{1 + (200)(e^{-0,5t})(0,05)(10)} = \frac{1}{12}\int_0^{12} \frac{dt}{1 + 100e^{-0,5t}}$$

Para esta integral encontramos en una tabla de integrales:

$$\left(\overline{\frac{C_A}{C_{A0}}}\right) = \frac{1}{12}\left[t + 2\ln\left(1 + 100e^{-0,5t}\right)\right]_0^{12}$$

y sustituyendo valores resulta:

$$\left(\overline{\frac{C_A}{C_{A0}}}\right) = 0,27 \quad \text{o} \quad \bar{X}_A = 73\%$$

Fig. 15-E2

En la Fig. 15-E2 se representa la actividad y la conversión frente al tiempo, calculadas por estas ecuaciones.

Ejemplo 15-3. Reactor con flujo de catalizador nuevo

Consideremos un reactor con flujo de catalizador en mezcla completa y flujo de gas en pistón o en mezcla completa. El gas reacciona, se desactiva el catalizador, y las cinéticas de estos procesos están representadas por :

$$A \rightarrow R, \qquad -r'_A = kC_A \mathbf{a} \tag{i}$$

$$-\frac{d\mathbf{a}}{dt} = k_d \mathbf{a} \tag{ii}$$

Calcúlese la conversión fracciona1 del gas y la actividad del catalizador en la corriente de salida en función de las variables del sistema

a) para flujo del gas en pistón,
b) para flujo del gas en mezcla completa.

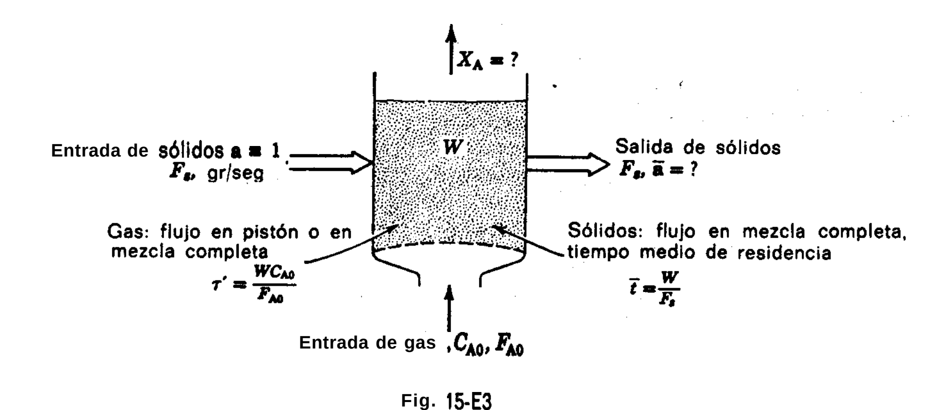


Fig. 15-E3

En la Fig. 15-E3 se representan las variables que han de considerarse en este sistema para el estado estacionario.

Solución. Para resolver este tipo de problema, en primer lugar escribimos una expresión para la actividad del catalizador, después escribimos la expresión de diseño para el gas. y finalmente combinamos ambas expresiones. En este problema obtenemos expresiones explícitas sencillas, aunque esto no suele ocurrir en la mayoría de los casos.

Etapa 1. Consideraciones sobre el sólido. Vamos a ver cómo varía la actividad a 'medida que se consume el reactante. Considerando la corriente del sólido como un todo (tratada como un macrofluido) la actividad a la salida, en general, viene dada por:

$$\bar{\mathbf{a}} = \int_0^\infty \mathbf{a} \cdot \mathbf{E}_s \, dt \tag{iii}$$

La distribución de la edad a la salida para flujo de sólidos en mezcla completa es:

$$\mathbf{E}_s = \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}}$$

y para cualquier partícula, la integración de la ec. (ii) da:

$$a = e^{-k_d t}$$

Sustituyendo las dos expresiones anteriores en la ec. (iii) resulta:

$$\bar{a} = \int_0^\infty e^{-k_d t} \cdot \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}} \, dt$$

Integrando obtenemos la expresión correspondiente a la actividad de los sólidos en el reactor y en la corriente de salida, o sea:

$$\bar{a} = \frac{1}{1 + k_d \bar{t}} = \frac{1}{1 + k_d W/F_s} \qquad \text{(iv)}$$

Téngase en cuenta que, como la desactivación es de primer orden, el macrofluido podría tratarse como un microfluido (véase el capitulo 10). Por lo tanto, la ecuación de diseño para flujo en mezcla completa, ec. (5-13), se transforma en

$$\bar{t} = \frac{1 - \bar{a}}{\text{(velocidad de desactivación)}} = \frac{1 - \bar{a}}{k_d \bar{a}}$$

que es idéntica a la ec, (iv).

Etapa 2. Consideraciones sobre el gas. Como el gas reaccionante se encuentra con catalizador de actividad a en todos los puntos (el flujo de sólidos es en mezcla completa) la ecuación de diseño para flujo de gas en pistón será:

$$\frac{\tau'}{C_{A0}} = \int \frac{dX_A}{-r'_A} = \int \frac{dX_A}{kC_A \bar{a}}$$

Integrando y efectuando operaciones, resulta:

$$1 - X_A = e^{-k\tau' \bar{a}} \qquad \text{(v)}$$

De modo análogo, encontramos para flujo de gas en mezcla completa:

$$1 - X_A = \frac{1}{1 + k\tau' \bar{a}} \qquad \text{(vi)}$$

Etapa 3. Combinación de las expresiones obtenidas para el sólido y el gas.
En las ecuaciones anteriores referidas a la fase gaseosa $\bar{a}$ viene dada por la ec. (iv); por lo tanto, resulta:

$$1 - X_{A,\text{pistón}} = e^{-k\tau'/(1+k_d\bar{t})} = e^{-R/(1+R_d)}$$

$$1 - X_{A,\text{mezcla}} = \frac{1}{1 + k\tau'/(1 + k_d\bar{t})} = \frac{1 + R_d}{1 + R_d + R}$$

en las cuales

$$R = k\tau' \qquad \text{y} \qquad R_d = k_d\bar{t}$$

son módulos cinéticos de primer orden. Llegamos a la conclusión de que la conversión del gas depende de los módulos cineticos de primer orden correspondientes a la reacción y a la desactivación.

Ejemplo **15-4.** Sistema reactor-regenerador con catalizador de actividad decreciente

Consideremos un sistema constituido por un reactor y un regenerador, con circulación *estacionaria* de sólidos entre las unidades. Un reactante gaseoso fluye a través del reactor, da lugar a la formación de producto, y el mismo tiempo origina una desactivación rápida del catalizador. El catalizador agotado entra al regenerador en donde vuelve a alcanzar parcialmente su actividad por contacto con un gas regenerador, retornando después al reactor.

Supóngase que los sólidos fluyen en mezcla completa a las dos unidades, y que las cinéticas de los distintos procesos son las siguientes:

Para el gas reactante: A → R, $$-r'_A = kC_A a \qquad \text{(i)}$$

Para la desactivación: $$-\frac{da}{dt} = k_d a \qquad \text{(ii)}$$

Para la regeneración: $$+\frac{da}{dt} = k_r(1 - a) \qquad \text{(iii)}$$

Calcúlese la conversión fracciona1 del reactante gaseoso y la actividad de las *corrientes* de catalizador en función de las variables del sistema

a) para flujo de gas en pistón en las dos unidades,

b) para flujo de gas en mezcla completa en las dos unidades.

En la Fig. 15-E4 se representan las variables que han de considerarse en este sistema en el estado estacionario.

Solución. Del mismo modo que en el ejemplo (15-3) escribimos las expresiones correspondientes a la actividad de catalizador y a la conversión del gas, combinándolas después.

Etapa 1. Consideraciones sobre el sólido. Considerando los sólidos como un microfluido [resulta adecuado ya que tanto la desactivación como la regeneración son procesos lineales, véase

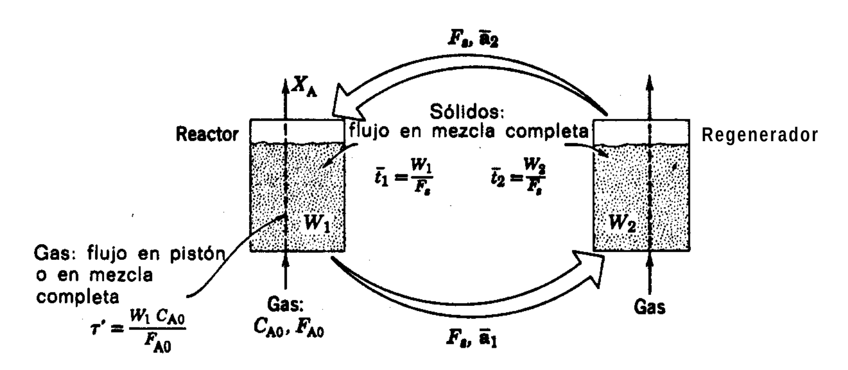


Fig. 15-E4

el ejemplo (15-3) o el capítulo 10] y aplicando las expresiones de flujo en mezcla completa, ec. (5-13), tenemos:

Para el reactor:
$$\bar{t}_1 = \frac{\bar{a}_1 - \bar{a}_2}{k_d \bar{a}_1}$$

Para el regenerador:
$$\bar{t}_2 = \frac{\bar{a}_1 - \bar{a}_2}{k_r(1 - \bar{a}_2)}$$

Combinando estas expresiones y efectuando operaciones, resulta para la actividad en el reactor:

$$\bar{a}_1 = \frac{R_r}{R_d + R_d R_r + R_r} \qquad \text{siendo} \begin{cases} R_d = k_d \bar{t}_1 \\ R_r = k_r \bar{t}_2 \end{cases} \tag{iv}$$

Etapa 2. Consideraciones sobre el gas. Del mismo modo que en el ejemplo (15-3) aplicamos la ecuación de diseño al gas reaccionante, dando:

Para flujo en pistón:
$$1 - X_{A,\text{pistón}} = e^{-k\tau' \bar{a}_1} \tag{v}$$

Para flujo en mezcla completa:
$$1 - X_{A,\text{mezcla}} = \frac{1}{1 + k\tau' \bar{a}_1} \tag{vi}$$

Etapa 3. Combinación de las expresiones obtenidas para el sólido y para el gas. Sustituyendo la expresión que da la actividad de los sólidos, ec. (iv),en las ecs. (v) y (vi) en función de los módulos cinéticos adimensionales R_r, R_d y $R = k\tau'$, resulta:

$$1 - X_{A,\text{pistón}} = e^{-RR_r/(R_d + R_d R_r + R_r)}$$

$$1 - X_{A,\text{mezcla}} = \frac{1}{1 + RR_r/(R_d + R_d R_r + R_r)}$$

OBSERVACIÓN

Frecuentemente los sistemas con circulación de sólidos van acompañados de grandes efectos caloríficos. Tomemos como ejemplo el creaqueo catalítico de un fluido. En el reactor, el craqueo (reacción por la cual los hidrocarburos de cadena larga se transforman en moléculas de peso molecular más bajo) es 'muy endotérmico, el carbón se deposita sobre las superficie: y las partículas se enfrían. Esta partículas fluyen hacia el interior del regenerador en donde se quema el carbón, se restaura la actividad y se calientan las partículas, retornando después al reactor; por lo tanto, la circulación de los sólidos puede considerarse como un medio de suministro de calor al reactor.

Como era de esperar en estos casos los efectos de tipo térmico suelen ser los controlantes de la cinética global. Estos sistemas han sido estudiados ampliamente por Kunii y Levenspiel (1969).

REFERENCIAS

Chou, A., Ray, W. H., y Aris, R., *Trans. I. Ch.E.*, *45*, T153 (1967).
Khang. S. J., MS. Thesis, Oregon State University, 1971.
Kunii, D., y Levenspiel, 0.. *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1969.
Lee, S., y Crowe, C. M., Can. J. *Chem. Eng.*, *48*, 192 (1970).
Levenspiel, O., *J. Catal.*, in press, 1972.
Ogunye, A. F. y Ray, W. H., *Trans. I. Ch.E.*, *46*, T225 (1968).
——, *A.I.Ch.E. Journal*, 17, 43 (1971).
Szepe, S., Ph.D. Thesis, Illinois Institute of Technology, 1966; véase también Szepe, S., y Levenspiel, O., *Chem. Eng. Sci.*, *23*, 881 (1968); «Catalyst Deactivation» Fourth European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Brussels, Sept. 1968, Pergamon, London, 1971.

PROBLEMAS

Los problemas están agrupados del modo siguiente:
Problemas 1-9: Una carga de sólidos o desactivación lenta.
Problemas 10-18: Flujo de sólidos o desactivación rápida.
Problemas 19: Especial.

15-1. Para estudiar la cinética de una reacción determinada $A \rightarrow R$, se utiliza un reactor con recirculación que emplea una relación de recirculación muy alta. Para un caudal de alimentación constante (τ' = 2 kg · seg/litro) se han obtenido los siguientes datos:

Tiempo a partir del comienzo de la operación, h	1	2	4
X_A	0.889	0,865	0,804

El descenso progresivo de la conversión sugiere que el catalizador se va desactivando con el uso. Dedúzcanse las ecuaciones de la velocidad de reacción y de la desactivación, que se ajusten a estos datos.

15-2. En un reactor tipo cesta que opera en las condiciones indicadas en el ejemplo (15-1) se han efectuado las dos experiencias cinéticas siguientes. A partir .de estos datos dedúzcanse las condiciones pertinentes sobre la ecuación cinética de la reacción y sobre la desactivación.

Experiencia 1

C_{A0} = 1 mol/litro
X_A = 0.5

t, h	0	1	2	3
τ', g . min/litro	1	e	e^2	e^3

Experiencia 2

C_{A0} = 2 mol/litro
X_A = 0,667

t, h	0	1	1	3
τ', g · min/litro	2	2e	$2e^2$	$2e^3$

15-3. En un reactor discontinuo (una carga de sólidos y una carga de fluido) se han obtenido los siguientes datos para una reacción irreversible, empleando un catalizador de actividad decreciente. Indiquense las características correspondientes a su cinética.

C_A	1,000	0,802	0,675	0,532	0.422	0.368
t, h	0	0.25	0.5	1	2	∞

154. En un reactor tipo cesta que opera en las condiciones indicadas en el ejemplo (15-1) se han obtenido los siguientes datos. Indíquense las características correspondientes a las velocidades de desactivación y de reacción.

Experiencia 1

C_{A0} = 1 mol/litro
X_A = 0.5

t, h	0	1	2	3
τ', g · min/litro	1	e	e^2	e^3

Experiencia 2

C_{A0} = 3 mol/litro
X_A = 0.667

t, h	0	0,5	1	1.5
τ', g · min/litro	2	2e	$2e^2$	$2e^3$

15-5. La reacción catalítica reversible

$$A \rightleftarrows R, \qquad X_{Ae} = 0.5$$

se efectúa en un reactor discontinuo (una carga de sólidos y una carga de fluidos), empleando un catalizador de actividad decreciente. A partir de los siguientes datos, indíquense las características correspondientes sobre la cinética de reacción y de desactivación.

t, h	0	0.25	0.5	1	2	(∞)
C_A, mol/litro	1.000	0,901	0,830	0,766	0,711	0,684

15-6. Dedúzcanse las características correspondientes a la cinética de reacción y a la de desactivación, a partir de las siguientes experiencias cinéticas efectuadas en un reactor tipo cesta que opera en las condiciones indicadas en el ejemplo (15-1).

Experiencia 1

$C_{A0} = 2$ mol/litro, $X_A = 0{,}5$

t, h	0	1	2	3
τ', g · min/litro	1	e	e^2	e^3

Experiencia 2

$C_{A0} = 20$ mol/litro, $X_A = 0{,}8$

t, h	0	0.5	1	1.5
τ', g · min/litro	1	e	e^2	e^3

15-7. En un reactor de lecho de relleno se efectúa una experiencia a 600 °K empleando catalizador nuevo. Cuatro semanas después, cuando la temperatura ha alcanzado los 800 °K, se interrumpe la experiencia para reactivar el catalizador. En cada instante el funcionamiento del reactor es isotermico. Suponiendo que las condiciones de operación son óptimas, calcúlese la actividad del catalizador en el momento de ser reactivado.

Datos: La velocidad de reacción con el catalizador nuevo viene dada por:

$$-r_A = kC_A^2, \qquad k = k_0 e^{-7200/T}$$

No se conoce la velocidad de desactivación.

15-8. Repítase el ejemplo (15-2) con la siguiente modificación: la velocidad de desactivación viene dada por:

$$-\frac{da}{dt} = 200(C_A + C_R)a^2, \text{ [litro/hora]}$$

15-9. En condiciones de fuerte resistencia a la difusión a través de los poros, la reacción $A \rightarrow R$ se efectúa a 700 °C sobre un catalizador que se desactiva lentamente con cinetica de primer orden :

$$-r'_A = 0{,}03\,C_A a, \text{ [mol/g . min]}$$

La desactivación se debe- a la fuerte absorción de trazas de impurezas que inevitablemente acompañan a la alimentación sin que puedan separarse de ella. La cinetica de desactivación es de tercer orden, o sea:

$$-\frac{da}{dt} = 3a^3, \text{ [litro/día]}$$

Pretendemos alimentar a un reactor de lecho de relleno (W = 10 kg) con v = 100 litros/min de A nuevo a 8 atm y 700 °C hasta que la actividad del catalizador descienda al 10 % de su actividad inicial, en cuyo momento se regenera el catalizador y se repite el ciclo.

Calcúlese:

a) El tiempo de la experiencia para esta operación.

b) La conversión media de la experiencia.

Obsérvese la forma diferente que presenta la curva conversión-tiempo con respecto a la del ejemplo (15-2), debido simplemente al distinto orden de la desactivación.

15-10. En un sistema craqueador-regenerador con circulación de sólidos para tratar 960 toneladas/día de una alimentación petrolífera, se utiliza un catalizador con una vida media de actividad de 1 seg. La conversión del petróleo es satisfactoria siempre que la actividad media del catalizador no sea inferior al 1% de la del catalizador nuevo. Si el reactor de lecho fluidizado contiene 50 toneladas de catalizador totalmente regenerado, calcúlese la velocidad de circulación de los sólidos entre el reactor y el regenerador necesaria para mantener esta actividad del catalizador en el lecho.

15-11. Estamos diseñando un sistema FCC (craqueo catalítico de un fluido) para craquear vapores de petróleo y obtener productos de reacción útiles. El sistema está formado por dos lechos fluidizados (reactor y regenerador) con un catalizador muy fino en estado de suspensión que circula de modo continuo de una unidad a otra. 'Los vapores de petróleo entran como alimentación al reactor en donde se ponen en contacto con cl catalizador y se craquean. El carbón se deposita sobre el catalizador durante la reacción y el catalizador se desactiva. En el regenerador se quema el carbón depositado con lo que se restaura completamente la actividad del catalizador. En este momento la conversión de la alimentación *A* es $X_A = 0{,}50$ y la actividad media del catalizador en el reactor es $\bar{a} = 0{,}01$. Indíquese cómo afectan a la conversión las siguientes modificaciones en las condiciones de operación :

a) Se duplica el caudal de la alimentación del reactante gaseoso.

b) Se duplica la velocidad de recirculación del catalizador.

c) Se duplica el tamaño del reactor.

Nota: Se mantienen constantes todos los factores que no hemos indicado (caudal de alimentación, tamaño del reactor, velocidad de recirculación). Supóngase que el gas se desplaza en flujo en pistón, los sólidos en flujo en mezcla completa, y las cinéticas pueden escribirse del modo siguiente:

$$\textbf{Para la reacción:} \qquad -r'_A = kC_A a$$

$$\text{Para la desactivación:} \quad -\frac{da}{dt} = k_d a$$

15-12. Repítase el problema anterior con la siguiente modificación: el gas fluye en flujo en mezcla completa en lugar de fluir en flujo en pistón.

15-13. Consideremos el sistema reactor-regenerador y las cinéticas del ejemplo (15-4), Para una velocidad de tratamiento, conversión del gas, y velocidad de circulación de sólidos determinadas, debe existir una relación de tamaños entre el reactor y el regenerador que haga mínima la cantidad necesaria de sólidos, y por lo tanto que haga mínimo el volumen del sistema. Calcúlese esta relación de tamaños.

15-14. Indíquese la variación que sufrirían las expresiones finales para la conversión de la fase gaseosa del ejemplo (15-4), si la velocidad de desactivación dependiese de la concentración del modo siguiente:

$$-\frac{da}{dt} = k_d C_A a$$

y permaneciesen constantes las demás magnitudes.

15-15. Se utiliza flujo de sólidos principalmente cuando la perdida de actividad es rápida, y si es lo suficientemente rápida la desactivación se efectúa de acuerdo con el modelo de coraza, con desactivación de tercer orden o próxima al tercer orden, en lugar de primer orden que hemos supuesto en todos los casos considerados hasta ahora. Dedúzcanse las ecuaciones que den la conversión del gas y la actividad del catalizador que sale del dispositivo experimental del ejemplo (15-3) con las cinéticas siguientes:

$$\text{Para la reacción: } A \rightarrow R, \quad -r'_A = kC_A a$$

$$\text{Para la desactivación: } -\frac{da}{dt} = k_d a^3$$

Indiquese el modo de tratar estas expresiones para obtener los coeficientes cineticos.

15-16. Repítase el problema anterior con la siguiente modificación: la expresión cinttica de la desactivación viene dada por:

$$-\frac{da}{dt} = k_d C_A a^3$$

15-17. En el reactor de un sistema reactor-regenerador con recirculación del catalizador como se representa en la Fig. 15-E4, se efectúa una reacción de primer orden en fase gaseosa En este sistema tenemos:

Catalizador que entra al reactor: $\bar{a}_2 = 2/3$.
Catalizador que sale del reactor: $\bar{a}_1 = 1/3$.
Conversión de A gaseoso: 63,2 %.

Sin modificar la velocidad de recirculación ni el tipo de flujo del gas (supóngase que es en flujo en pistón) podríamos introducir deflectores verticales en el lecho, de modo que el flujo de sólidos se aproximase al flujo en pistón en lugar de al flujo de mezcla completa, en las dos unidades. Indíquese cómo afectarla esto a la conversión del gas.

Daros: Supónganse las siguientes expresiones cinéticas:

$$\text{Para la desactivación: } -\frac{da}{dt} = k_d a$$

$$\text{Para la regeneración: } -\frac{da}{dt} = k_r(1 - a)$$

15-18. Repítase el problema anterior con la siguiente modificación: el gas fluye en mezcla completa en las dos unidades.

15-19. Consideremos las bases químicas de la actividad muscular y la fatiga, del modo siguiente: Cuando un músculo esta descansado y fresco la velocidad a la que puede trabajar (por ejemplo, pedalear en una bicicleta experimental) es W_0. Sin embargo, el esfuerzo produce fatiga; químicamente el esfuerzo produce ácido láctico en las células musculares y esto disminuye la velocidad a que puede trabajar el músculo. Después este ácido se destruye por oxidación en las células dando CO, y H_2O.

Dedúzcase un modelo cinético sencillo que pueda constituir una buena primera aproximación de este proceso. Indíquese después el modo de evaluar experimentalmente los parámetros de este modelo.

Nota. Este proceso es parte del ciclo de Krebs.

Índice de autores

fndice alfabético



018-95037